

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON
POUR OBTENIR LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Paul STUCHLIK

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des dérivés du Thiodiglycol

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Décembre 1949 devant la Commission d'examen

Président : M. M. PRETTRE

Examineurs : MM. R. PARIS

J. COLONGE

N° d'ordre : 45

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le grade d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Paul STUCHLIK

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.
Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DERIVES DU THIODIGLYCOL

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 5 Décembre 1949 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE Président

R. PARIS Membres du Jury

J. COLONGE



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES -

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
COUTURIER
DULAC
FROMAGEOT

MM. VANEY
MEUNIER
SIRE
LOCQUIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie organique
PRETTRE, Chimie industrielle
KÜHNER, Botanique
COURTY, Chimie physique
CORDIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie physique
BERNARD, Physique

Maîtres de conférences

MM. MEUNIER P, Chimie biologique	MM. COLONGE, Chimie
GILLES, Botanique	Mme CHAIX, Chimie biologique
MOUSSA, Physique	WAUTIER, Zoologie
BENARD, Chimie	JANIN, Physique
VIRET, Géologie	NIGON, Zoologie

BRACONNIER, Mathématiques.

Chargés de cours complémentaires

MM. STRIFFLING, Géologie	MM. DUFAY, Astronomie & Physique Sup.
PELLETIER, Géologie	PENNANEACH, Mathématiques
FLASSON, Zoologie	GAUTHIER J., Chimie
GARRIGUES, Botanique	MAZENOT, Géologie
MESNARD, Physique	GAUTHIER H., Géologie
MENZER, Chimie biologique	MURET, Botanique

Secrétaire

M. ROUX.

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à mon Maître, Monsieur J. COLONGE, pour les conseils qu'il m'a prodigués et la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard. Je remercie Messieurs les Professeurs PRETTRE et PARIS pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Ma gratitude va également à la Société "LA BELLIGNITE" dont le soutien matériel a permis la réalisation de cette étude, et tout particulièrement à Monsieur PETITOT, Président Directeur Général, et à Monsieur LEVY, Directeur Général Adjoint, pour le bienveillant intérêt qu'ils n'ont cessé de me manifester.

Je tiens enfin à remercier Monsieur CHAMBION pour les déterminations de masse moléculaire et Monsieur EYRAUD pour les mesures électriques figurant dans cet ouvrage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0077

PLAN d'ETUDE

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER .-

Etude cinétique comparée de l'estérification du thiodiglycol et du diéthylèneglycol par l'acide acétique, dans le cas d'une réaction équilibrée. Cinétique de l'hydrolyse des diacétates correspondants .

CHAPITRE SECOND .-

Etude cinétique de l'estérification du thiodiglycol par les acides oenantique, laurique et adipique, dans le cas d'une réaction non réversible. Détermination de l'ordre des réactions et des constantes de vitesse .

CHAPITRE TROISIEME .-

Diesters du thiodiglycol et des monoacides aliphatiques. Préparation et propriétés .

CHAPITRE QUATRIEME .-

Polyesters du thiodiglycol . Préparation et propriétés.

CHAPITRE CINQUIEME .-

Ethers dibenzyliques du thiodiglycol et du diéthylèneglycol . Préparation et propriétés .

CHAPITRE SIXIEME .-

Réfraction atomique du soufre dans les produits préparés.

CHAPITRE SETIEME .-

Etude des diesters du thiodiglycol et des monoacides aliphatiques en tant que plastifiants du chlorure de polyvinyle .

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Si le thiodiglycol est connu depuis longtemps (1) ses dérivés (l'ypérite mise à part) sont mal étudiés, ceci est vrai notamment pour ses esters organiques. On trouve mentionné de façon succincte dans un brevet les formiate, acétate, benzoate et phtalate (2), c'est également le cas du dicaprate (3).

Le diacétate et le dibenzoate ont cependant été préparés et caractérisés aux alentours de 1920 (4,5), mais il faut attendre 1942 pour trouver une étude d'ensemble de CLAYTON et REID (6) sur les diesters du thiodiglycol et des acides de la série aliphatique de C1 à C6 ; ces auteurs ont également étudié d'autres dérivés du thiodiglycol, mais sans les caractériser d'une manière aussi rigoureuse. On ne trouve pas trace dans la littérature des polyesters du thiodiglycol, les travaux de CAROTHERS qui ont pourtant porté sur un nombre considérable de glycols ne les mentionnent pas.

Les éther-oxydes aliphatiques du thiodiglycol ont été assez complètement étudiés par KRELOW (7) qui par contre, n'a pas réussi à préparer l'éther dibenzylrique, néanmoins celui-ci se trouve signalé dans un brevet, mais n'est pas décrit (8).

Devant le faible développement du sujet nous avons jugé intéressant de continuer l'étude des diesters du thiodiglycol avec les monoacides aliphatiques supérieurs à C6 et d'entreprendre celle d'un certain nombre de polyesters à base de thiodiglycol. Toutefois avant d'entreprendre le travail de chimie organique nécessité par ces préparations, nous avons pensé qu'il pourrait être utile d'effectuer une étude cinétique de l'estérification et de la polyestérification du thiodiglycol et plus spécialement de préciser quelles particularités pouvait apporter l'atome de soufre.

Nous avons également été amenés à étudier la préparation et les propriétés de l'éther dibenzylrique du thiodiglycol et, accessoirement, de celui du diéthylèneglycol.

Enfin nous nous sommes proposés d'amorcer l'étude des applications de certains des corps nouveaux, préparés au cours de ce travail.

Nous diviserons notre exposé en divers chapitres, voir page 1.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE CINETIQUE COMPAREE DE L'ESTERIFICATION DU THIODIGLYCOL ET DU DIETHYLENEGLYCOL PAR L'ACIDE ACETIQUE DANS LE CAS D'UNE REACTION EQUILIBREE . CINETIQUE DE L'HYDROLYSE DES DIACETATES CORRESPONDANTS .

I) ESTERIFICATION

Nous avons comparé les courbes d'estérification du thiodiglycol et du diéthylèneglycol par l'acide acétique, car ces deux glycols ne diffèrent entre eux que par la nature de l'hétéroatome central, ce qui doit nous permettre d'observer les particularités que peut apporter la présence du soufre lors de l'estérification du thiodiglycol . Pour cela nous avons utilisé la réaction équilibrée :



en faisant varier un certain nombre de facteurs tels que : température, proportions relatives de glycol et d'acide, emploi ou non de catalyseur .

REACTIFS .-

L'acide acétique pur utilisé avait un point de fusion de 16°5 .

Le thiodiglycol technique provenant du commerce a été purifié par dilution de son volume d'eau, puis lavage de la solution par son volume de benzène, suivi d'une décantation . L'eau de la solution aqueuse a été chassée sous vide et le thiodiglycol restant, rectifié deux fois sous vide .

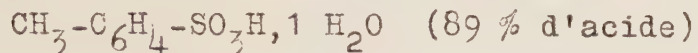
La fraction prise comme coeur et qui a servi à nos travaux avait les constantes suivantes :

$$E_{10} = 154^{\circ} \quad n_D^{25} = 1,5191 \quad d_4^{25} = 1,1770$$

Le diéthylèneglycol commercial a été bidistillé et la fraction retenue avait comme constantes :

$$E_{12} = 132-3 \quad n_D^{25} = 1,4457 \quad d_4^{25} = 1,112$$

Enfin l'acide p-toluènesulfonique utilisé comme catalyseur a été titré et correspondait à la formule :



MODE OPERATOIRE .-

Un mélange de concentration moléculaire déterminée pour chacun des constituants (acide acétique, glycol, catalyseur éventuellement) était préparé et réparti au moyen du vide, dans un certain nombre d'ampoules tarées et numérotées . Ces ampoules étaient ensuite scellées, pesées à nouveau, puis portées dans une étuve maintenue à la température désirée .

L'instant zéro était déterminé comme suit :

Les ampoules étant mises à l'étuve, on attendait quelques minutes (4 ou 5) pour que l'équilibre de température se fasse, puis l'ampoule N° 1 était retirée (l'instant zéro), brisée sous l'eau, et l'acide acétique titré par la soude N/10 en présence de phénolphthaleine comme indicateur .

On retirait ensuite à intervalles déterminés les ampoules dont on titrait l'acide acétique comme il vient d'être indiqué .

Si l'on appelle CmA la concentration moléculaire de l'acide acétique dans un gramme du mélange, sa valeur sera donnée par la formule

$$\text{CmA} = \frac{n}{10000 \times p}$$

où p est le poids de la prise en grammes et n le nombre de cc de soude N/10 nécessaire à son titrage .

De cette valeur de CmA, à un instant donné, on déduira facilement en fonction de CmA à l'instant zéro, la quantité de groupes OH du glycol estérifiés dans 1 gr du mélange et connaissant la concentration de ces groupes OH dans 1 gr du mélange à l'instant 0, on aura le taux d'estérification à cet instant, taux que nous appellerons R .

On pourra ainsi construire la courbe d'estérification en portant les temps en abscisse et les valeurs correspondantes de R en ordonnée .

PARTIE EXPERIMENTALE .-

1) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 20°, sans catalyseur .

$$\text{CmA} = 0,00826 \quad (a) \quad \text{CmT} = 0,00413$$

Temps	p	n	CmA	R
6h30	0,1742	14,40	0,00826	0
29h	0,1695	13,95	0,00823	0,7
73h45	0,1377	11,30	0,00820	1,4

On voit que dans ces conditions la vitesse est négligeable .

2) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 20°, en présence d'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur .

$$\text{CmA} = 0,00820 \quad \text{CmT} = 0,00410 \quad \text{Cm p.t.s} = 0,00004$$

Temps	p	n	CmA	R
1h	0,2594	18,65	0,00714	12,9
4h30	0,4255	26,55	0,00619	24,5
8h30	0,4334	24,55	0,00562	31,4
23h	0,3665	17,17	0,00464	43,4
49h	0,2377	9,6	0,00399	51,3
56h	0,4738	18,45	0,00385	53

3) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 20°, en présence d'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur .

$$\text{CmA} = 0,00877 \quad \text{CmD} = 0,004385 \quad \text{Cm p.t.s} = 0,00004$$

Temps	p	n	CmA	R
1h	0,2272	17,18	0,00752	14,2
3h30	0,1321	8,5	0,00639	27,1
6h30	0,1604	9,2	0,00569	35,1
27h30	0,1701	7,12	0,00414	52,7
30h30	0,1315	5,45	0,00410	53,2
46h	0,2927	11,8	0,00399	54,4

Les résultats des tableaux 2 et 3 sont traduits par les courbes de la figure 1.

(a) Nous appellerons CmT, CmD et Cm p.t.s, les concentrations moléculaires initiales respectives du thiodiglycol, du diéthylèneglycol et de l'acide p-toluènesulfonique, dans 1 gr de mélange.

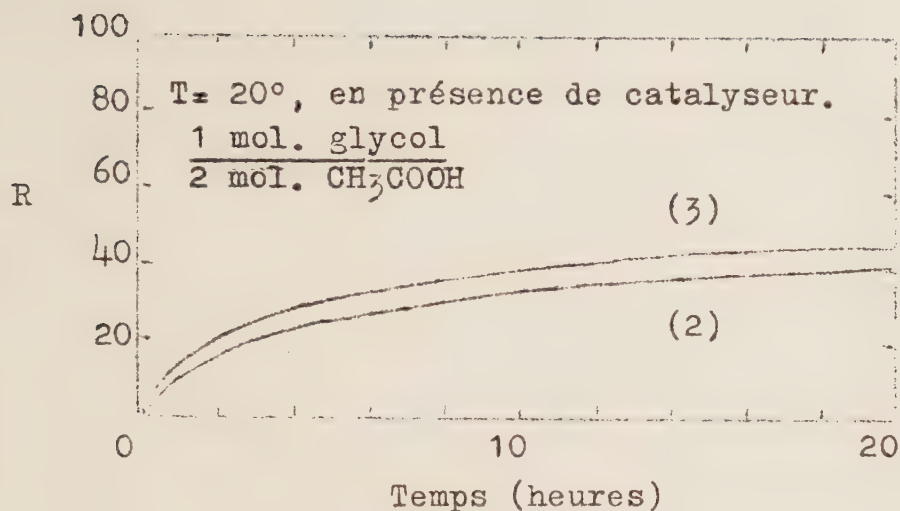


Fig. 1.

On remarque que dans ces conditions la limite est sensiblement la même pour les deux glycols .

4) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, sans catalyseur .

$$CmA = 0,00826$$

$$CmT = 0,00413$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,3669	30,1	0,00823	0
1h	0,2887	21,3	0,00737	10,4
3h	0,3114	20,05	0,00643	21,7
6h	0,3447	19,05	0,00552	32,8
7h	0,3461	17,45	0,00504	38,5
22h	0,3406	13,6	0,00399	51,3
25h	0,3696	14,35	0,00388	52,6
32h	0,2826	10,85	0,00383	53,2
72h	0,3417	12,45	0,00364	55,3

5) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, sans catalyseur .

$$CmA = 0,00884$$

$$CmD = 0,00442$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2468	21,55	0,00873	0
1h	0,2275	18,15	0,00797	8,7
2h	0,2757	20,58	0,00746	14,5
4h	0,2615	17,17	0,00656	24,8
8h	0,2917	16,18	0,00554	36,5
24h	0,1679	7,4	0,00440	49,5
48h	0,1841	7,4	0,00401	54

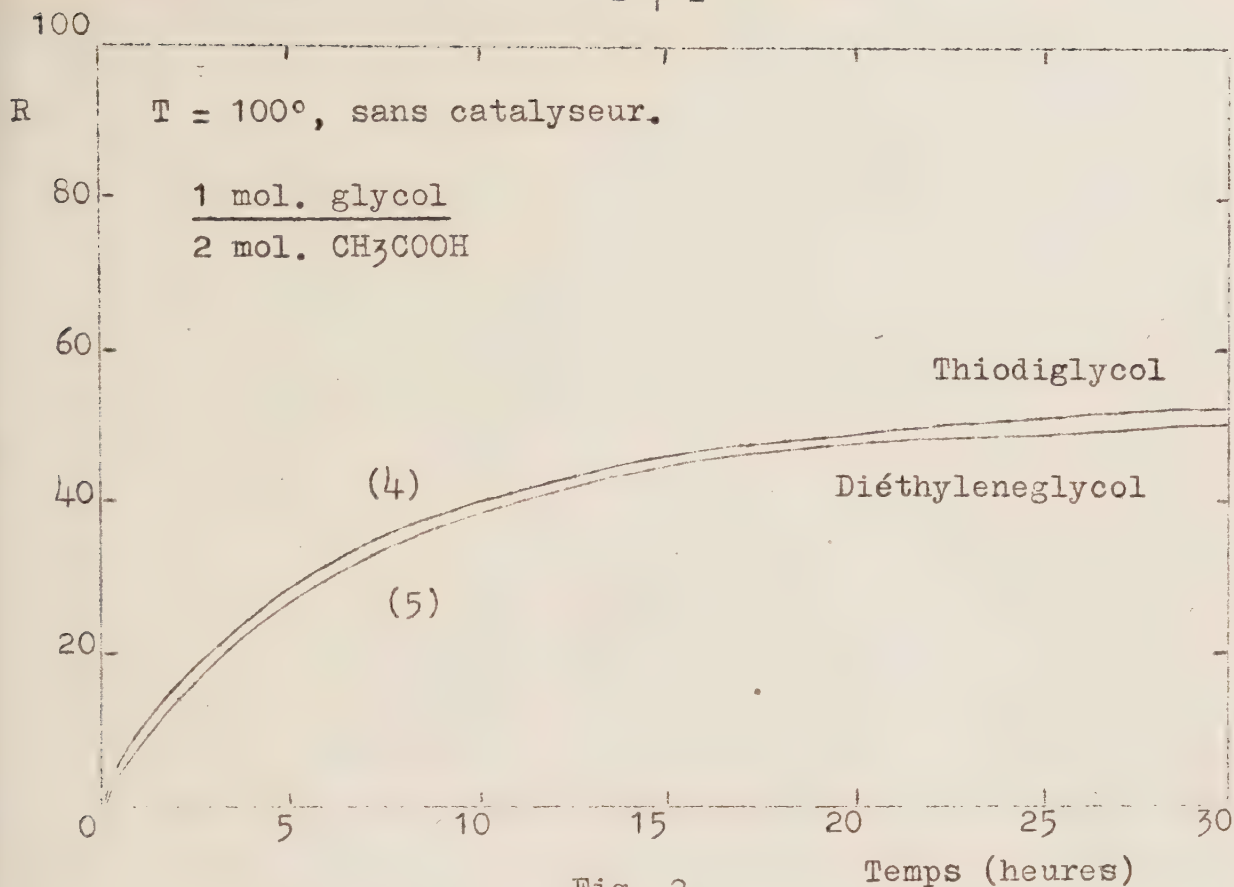


Fig. 2.

Là encore, les limites, aussi bien que les vitesses, sont très voisines pour les deux glycols. Il est à remarquer que la vitesse est pratiquement la même lorsque l'on opère à 20° avec catalyseur qu'à 100° sans catalyseur.

6) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, avec catalyseur.

CmA = 0,00877

CmD = 0,00438

Cm p.t.s = 0,00004

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2001	11,83	0,00587	0
1h	0,2429	9,9	0,00403	31,3
2h	0,1567	6,3	0,00398	32,2
3h	0,1766	7,1	0,00398	32,2
4h	0,1778	7,2	0,00401	31,6
5h	0,1452	5,95	0,00405	31
8h	0,1772	7,2	0,00406	30,8
24h	0,2058	8,2	0,00400	31,8

Dans ce cas on remarque avec quelle rapidité la limite est atteinte, aussi avons nous repris les mesures pendant la première heure de réaction.

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2155	12,6	0,00580	0
0h15	0,2186	8,83	0,00400	31,3

Temps	p	n	CmA	R
0h30	0,1742	7	0,00397	31,5
1h	0,1743	7,05	0,00400	31,3

On voit que la réaction est pratiquement instantanée, ce qui se traduit sur le graphique par une courbe à angle droit

7) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, avec catalyseur.

CmA = 0,00820 CmT = 0,00410 Cm p.t.s = 0,00004

Temps	p	n	CmA	R	CmA à l'instant zéro (a)
0h	0,2212	15,8	0,00710	0	0,00710
1h	0,3960	21,38	0,00535	21,2	0,00679
2h	0,1900	8,05	0,00419	40,6	0,00706
3h	0,4716	18,55	0,00389	45,5	0,00714
4h	0,1848	7,35	0,00393	44,3	0,00706
5h	0,3167	12,37	0,00386	43,1	0,00679
6h	0,2722	11,1	0,00403	43,2	0,00710
7h	0,3863	15,6	0,00401	41,2	0,00679
8h	0,4529	20	0,00415	42	0,00714
23h	0,2577	11,6	0,00447	37,5	0,00714
25h	0,2097	9,55	0,00451	36,4	0,00710
47h	0,1883	8,8	0,00463	34,4	0,00706

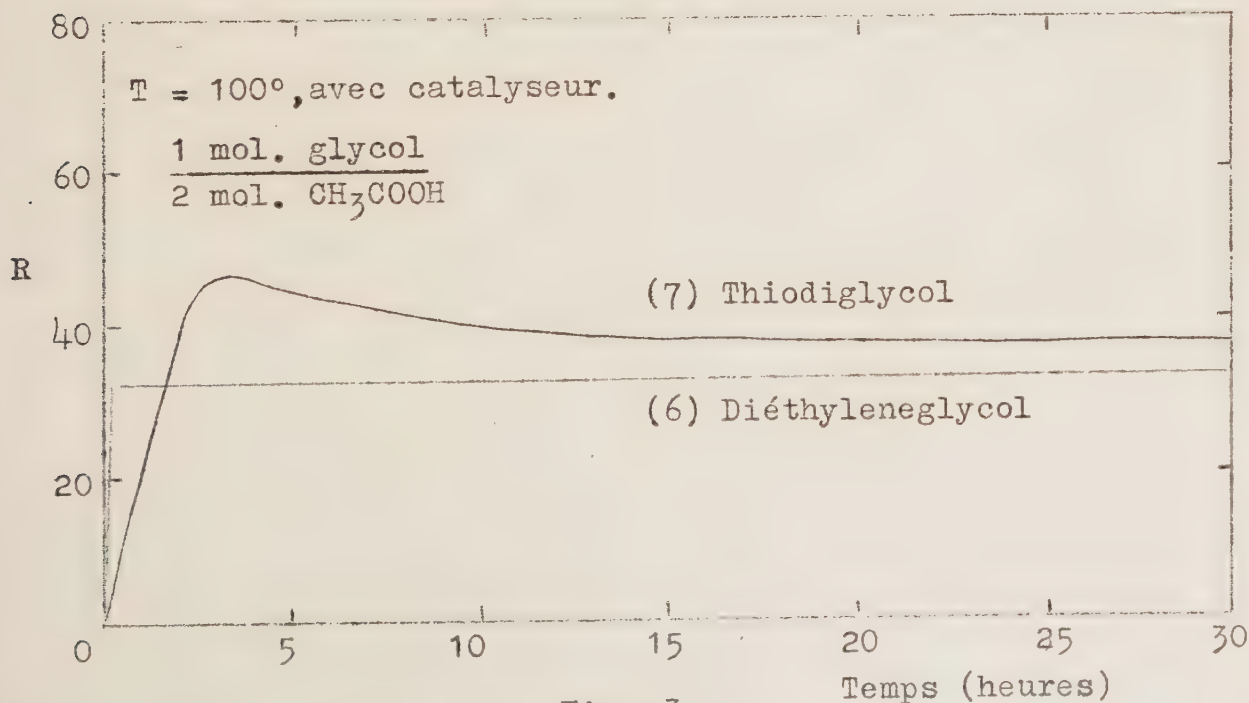
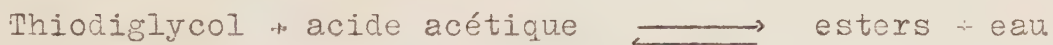


Fig. 3.

(a) Les résultats de ce tableau ont été obtenus au cours de quatre essais effectués dans les mêmes conditions.

Les courbes d'estérification des deux glycols diffèrent cette fois notablement, nous pouvons noter toutefois que dans les deux cas l'estérification est très rapide au début, puisqu'aux instants pris par définition comme origine des temps il y a une proportion notable de glycol qui a réagi, 33 % dans le cas du diéthylèneglycol, 13,4 % dans le cas du thiodiglycol. D'autre part alors que dans l'estérification à 100° sans catalyseur la vitesse était légèrement supérieure avec le thiodiglycol, à 100° en présence de catalyseur c'est l'inverse qui se produit, la vitesse est beaucoup plus grande avec le diéthylèneglycol.

Examinons maintenant plus attentivement la courbe d'estérification du thiodiglycol. On constate qu'après une phase ascendente elle passe par un maximum, puis redécroît avec une vitesse d'ailleurs beaucoup plus faible que dans la première phase. Ceci ne peut s'expliquer que par un déplacement de l'équilibre dans la réaction :



Il faut donc admettre qu'à un certain moment il y a apport d'eau au sein du milieu réactionnel, ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre vers la gauche.

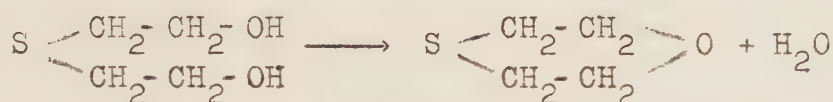
Examinons à quel moment et de quelle manière peut se faire cet apport d'eau. Si nous considérons non plus les vitesses de réaction mais les limites d'estérification dans les essais que nous venons d'effectuer, nous nous apercevons que si les taux d'estérification à la limite sont différents pour chacun des glycols lorsqu'on opère à 100° sans ou avec catalyseur, cela tient, comme nous l'avons vu, à ce que dans le premier cas, il n'y a pas eu pratiquement d'estérification à l'instant pris comme origine des temps, alors qu'il n'en est pas de même dans le second cas. Autrement dit, il faudrait, pour avoir une idée de la limite (indépendante de la vitesse et de ses variations) considérer non plus le taux d'estérification par rapport à l'instant zéro défini comme il a été dit plus haut, mais le taux d'estérification par rapport à l'instant où les constituants du mélange sont mis en présence.

Pratiquement, nous pouvons déjà avoir une idée exacte de la limite en considérant les valeurs de CmA portées dans les différents tableaux; or, si l'on considère le tableau 4, on constate que la limite est déjà pratiquement atteinte au bout de 32 heures, la valeur de CmA étant alors de 0,00383; voyons maintenant dans le tableau 7 quelle est la valeur de CmA au moment où la courbe passe par son maximum, c'est-à-dire au bout de 3 heures, CmA = 0,00389 soit pratiquement la même valeur que celle atteinte au bout de 32 h. dans l'essai 4. On peut donc en conclure que dans l'essai 7 la limite d'estérification est atteinte au bout de 3 heures.

Ce que nous venons de voir pour le thiodiglycol est également vrai pour le diéthylèneglycol, puisque aussi bien dans l'essai 6 que dans l'essai 5 la limite est atteinte lorsque $CmA = 0,00400$.

Ayant donc déterminé que dans le cas du thiodiglycol la courbe passait par un maximum au moment où la limite était atteinte, voyons maintenant comment on peut expliquer la formation d'eau dans le mélange réactionnel.

Cela est facile si l'on admet qu'il y a déshydratation du thiodiglycol en excès avec formation de thioxane selon l'équation:



Autrement dit, l'acide p-toluènesulfonique, après avoir catalysé l'estérification du thiodiglycol jusqu'à la limite permise par les proportions relatives de glycol et d'acide, agirait comme catalyseur de déshydratation du thiodiglycol. Ce résultat étant acquis, nous allons maintenant voir si la proportion de catalyseur employée, influe seulement sur la vitesse de réaction, ou si, au contraire, elle modifie l'allure de la courbe, c'est-à-dire celle de la réaction.

8) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, en utilisant la moitié moins de catalyseur que dans l'essai 7.

$CmA = 0,00823$ $CmT = 0,004115$ $Cm \text{ p.t.s} = 0,00002$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1943	14,65	0,00752	0
5h	0,2208	8,75	0,00394	47,6
7h30	0,2801	11,05	0,00392	47,8
23h	0,2854	12	0,00418	44,4

Nous avons ensuite répété le même essai mais à 20°.

Temps	p	n	CmA	R
2h	0,2395	17,6	0,00732	11,3
8h30	0,2057	13,22	0,00640	22,4
23h30	0,2033	11,22	0,00549	33,3
53h	0,2046	9,8	0,00477	42

9) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, avec le double de la quantité de catalyseur utilisée dans l'essai 7.

$CmA = 0,008137$ $CmT = 0,004068$ $Cm \text{ p.t.s} = 0,00008$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2229	13,65	0,00604	0
0h30	0,2051	9,62	0,00472	21,8
1h	0,2098	8,32	0,00388	35,7
1h45	0,2637	10,5	0,00390	35,9
4h15	0,2190	9,45	0,00423	29,9
23h	0,2435	12	0,00474	21,5

Le même essai effectué à la température ambiante, soit 20° a donné :

Temps	p	n	CmA	R
2h	0,1323	8,2	0,00611	24,8
4h45	0,1623	8,52	0,00517	36,3
9h	0,1949	8,95	0,00451	44,5
24h	0,1428	5,4	0,00370	54,3
49h	0,2051	7,22	0,00344	57,6

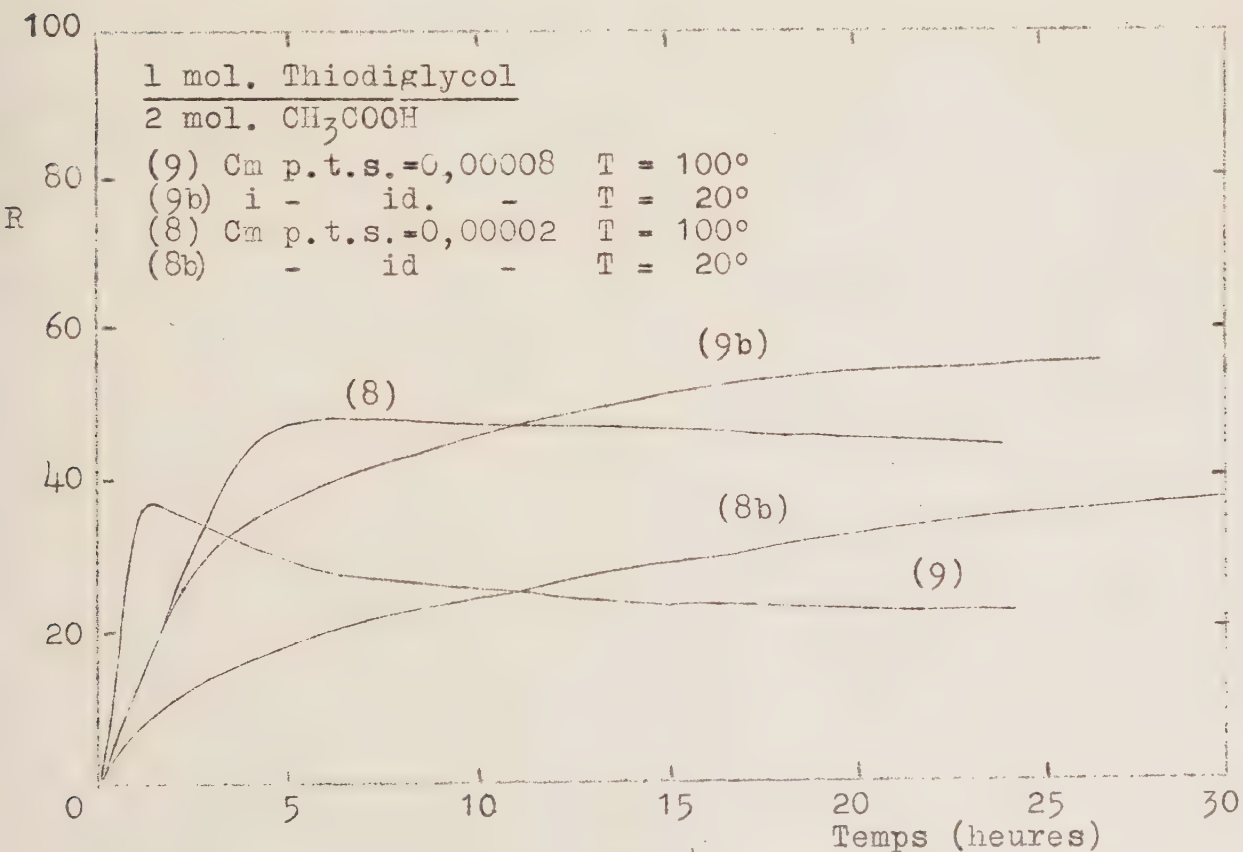


Fig. 4.

De cette série d'essais on peut conclure que, comme on s'y attendait, la vitesse d'estérification a augmenté ou diminué selon que l'on augmentait ou diminuait la proportion de catalyseur, il en a été de même pour la vitesse d'hydrolyse, ce qui apparaît nettement sur les courbes.

Ceci mis à part, l'allure générale des trois courbes, correspondant aux trois proportions différentes de catalyseur, reste la même. Le maximum de chacune d'elles correspond à la même limite d'estérification, les valeurs de $C_m A$ étant respectivement à cet instant de 0,00389, 0,00392 et 0,00398. Enfin, dans les trois cas la branche descendante de la courbe tend vers une limite que l'examen des valeurs de $C_m A$ indique être la même et qui correspond sensiblement à 41 % de groupements OH estérifiés, alors que la limite correspondant au maximum de la courbe était de 53 %.

Il faut remarquer également que l'acide p-toluènesulfonique, dans les essais effectués à 20° a agi uniquement comme catalyseur d'estérification, et pas du tout comme catalyseur de déshydratation vis à vis du thiodiglycol, cette dernière action ne se manifeste donc qu'à une température plus élevée.

Notons enfin que la vitesse d'estérification à 20°, avec la proportion de catalyseur utilisée dans l'essai 9, est supérieure à celle obtenue à 100° sans catalyseur.

Nous avons voulu voir si les phénomènes observés lors de l'estérification en présence d'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur, se reproduisaient de façon identique avec un autre catalyseur; nous avons choisi à cet effet l'acide sulfurique, en ayant soin de prendre la même proportion d'ions H^+ que dans l'essai 7, afin de pouvoir les comparer.

10) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100°, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

$C_m A = 0,00824$ $C_m T = 0,00412$ $C_m SO_4 H_2 = 0,00002$

Temps	p	n	$C_m A$	R
0h	0,2286	16,62	0,00723	0
1h	0,1185	7,65	0,00641	10,3
3h	0,2576	11,45	0,00441	39,1
4h	0,1602	6,6	0,00407	44,5
5h	0,1322	5,36	0,00401	44,5
7h	0,1706	6,9	0,00400	44,6
24h	0,2508	10,95	0,00432	40,2

Cet essai montre que l'acide sulfurique semble être moins actif comme catalyseur d'estérification et de déshydratation que l'acide p-toluènesulfonique, ce qui peut s'expliquer par une solubilité moins grande dans le milieu réactionnel.

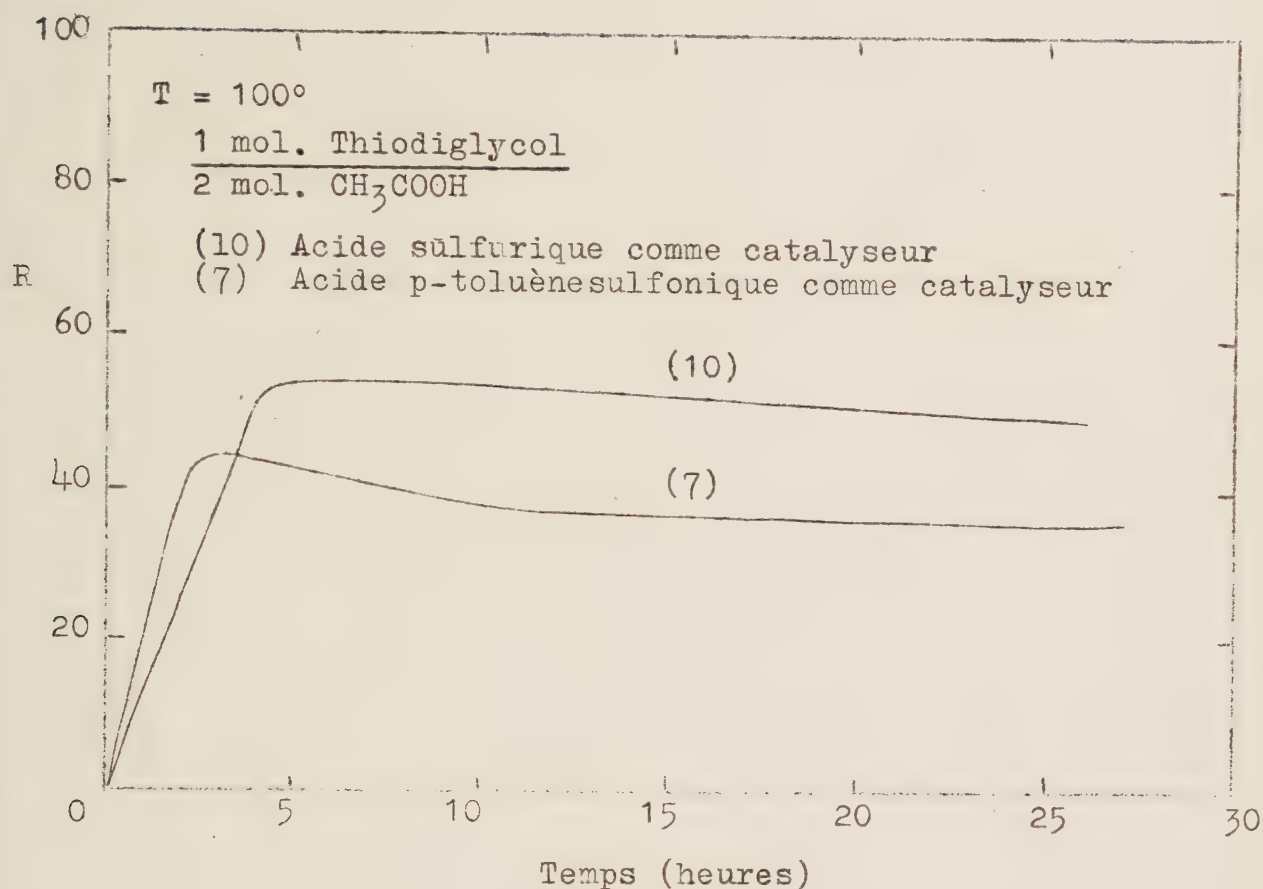


Fig. 5.

La courbe d'estérification présente toujours un maximum correspondant sensiblement à la limite d'estérification, mais la branche descendante de la courbe correspond à une vitesse d'hydrolyse bien plus faible qu'avec l'acide p-toluènesulfonique. Néanmoins l'acide sulfurique agit bien lui aussi comme catalyseur de déshydratation du thiodiglycol.

11) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 100° , avec la moitié moins d'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur, que dans l'essai 6.

$\text{CmA} = 0,00881$ $\text{CmD} = 0,004405$ $\text{Cm p.t.s} = 0,00002$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,3838	28,45	0,00739	0
0h15	0,2092	9,05	0,00430	41,8
0h30	0,3963	16,08	0,00403	45,4
1h	0,2443	9,9	0,00403	45,4
5h	0,3746	15,2	0,00403	45,4

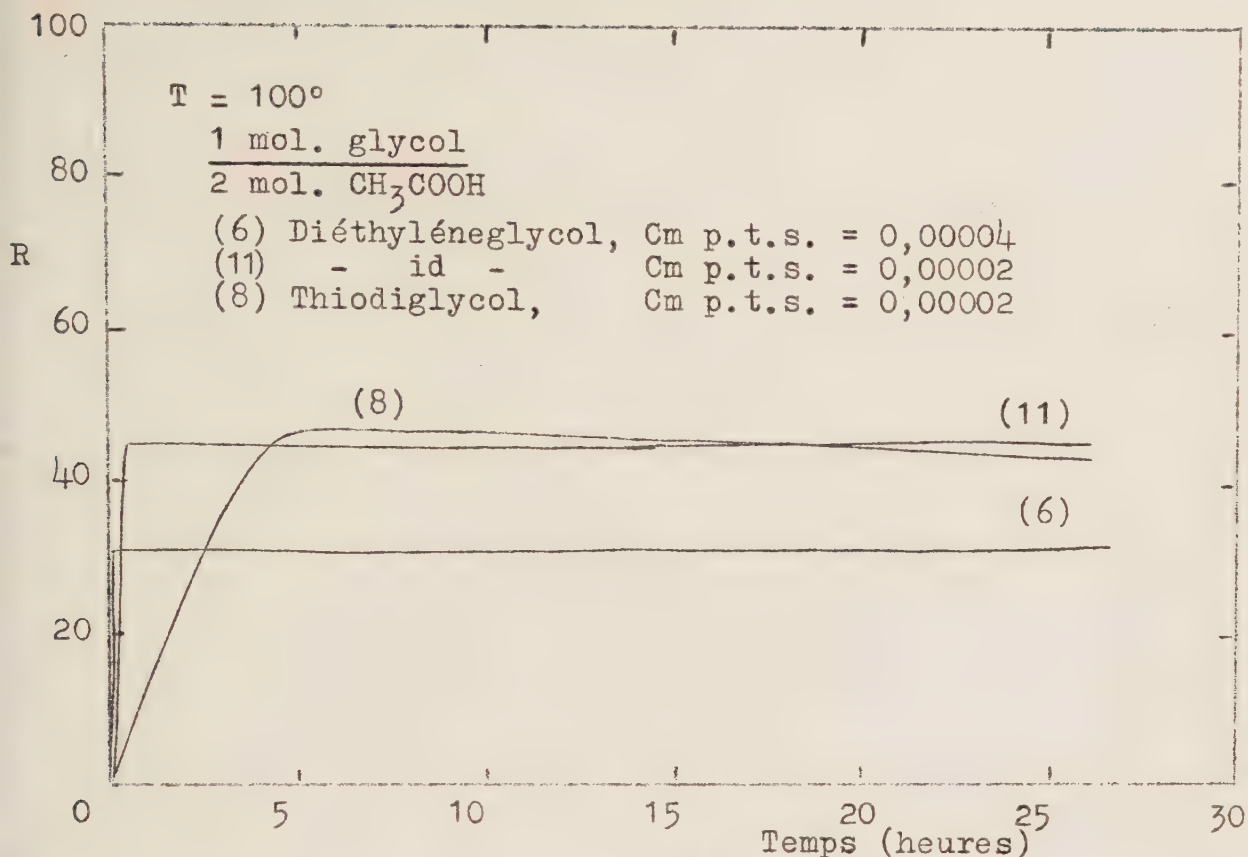


Fig. 6.

On retrouve sur la courbe, à peine moins accentués, les caractères de celle de l'essai 6; là encore la vitesse est beaucoup plus grande que pour le thiodiglycol dans les mêmes conditions.

Nous avons voulu ensuite voir comment varient la vitesse et la limite d'estérification du thiodiglycol par l'acide acétique, lorsqu'on fait varier les proportions relatives de glycol et d'acide.

L'essai 1 donne les résultats obtenus avec 2 molécules d'acide acétique pour 1 molécule de thiodiglycol; nous allons maintenant prendre 4 et 8 molécules d'acide acétique pour une de thiodiglycol.

12) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 4 molécules d'acide acétique à 100° , sans catalyseur.

$$\text{CmA} = 0,01104$$

$$\text{CmT} = 0,00276$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1273	14,05	0,01103	0
1h30	0,2394	21,1	0,01006	17,7
3h30	0,1600	14,6	0,00912	34,7
5h	0,1456	12,8	0,00879	40,7
6h	0,2476	20,75	0,00838	48,1
20h30	0,2008	14,53	0,00723	69
23h	0,2430	17,3	0,00711	71,1

Temps	p	n	CmA	R
30h30	0,1945	13,75	0,00706	72,1
69h	0,2298	15,8	0,00689	75,1

13) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 8 molécules d'acide acétique à 100°, sans catalyseur .

$$CmA = 0,01328$$

$$CmT = 0,00166$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2070	27,35	0,01321	0
2h30	0,2142	25,85	0,01206	34,8
5h	0,1779	20,47	0,01150	51
9h	0,1808	19,65	0,01086	71,2
24h	0,2663	27,3	0,01025	89,1
48h	0,2854	29,1	0,01020	90,6

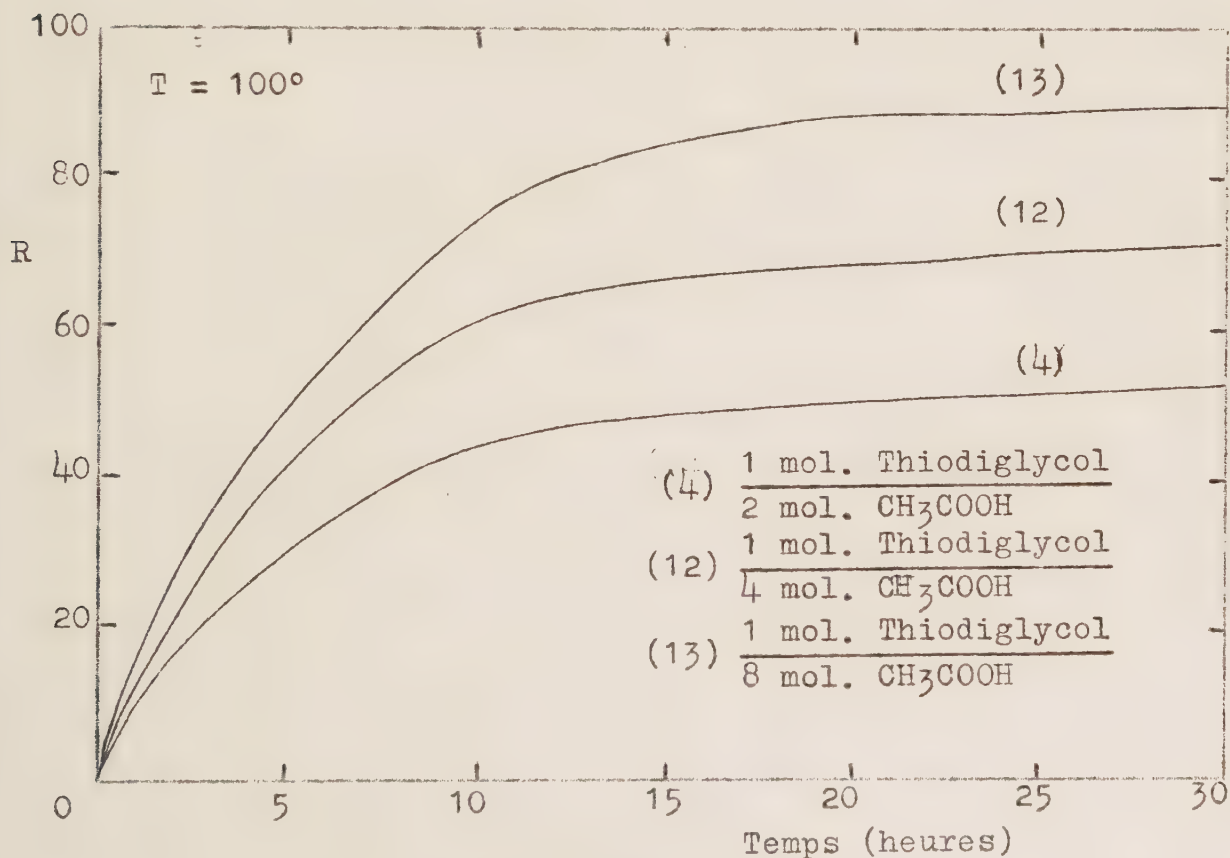


Fig. 7.

Les courbes ci-dessus montrent la variation de la vitesse quand la proportion d'acide croît; on voit également la variation de la limite . Le tableau ci-dessous donne les valeurs calculées de cette limite dans les trois cas .

Nombre de molécules d'acide
acétique pour 1 molécule de
thiodiglycol .

Limite
(taux d'estérification des
groupes OH)

2	53 %
4	75 %
8	90,6 %

Il eut été intéressant de calculer d'après les résultats ci-dessus la valeur de la constante d'équilibre . Nous avons tenté de le faire en tenant compte uniquement des équivalents COOH et OH mis en présence, par suite de la quasi impossibilité de doser avec une exactitude suffisante les quantités relatives de mono et de diacétate formées à l'équilibre . Cette façon de voir ne s'est pas révélée exacte à l'usage, puisque les valeurs de K trouvées variaient de 1,59 à 2,35 pour le thiodiglycol et de 1,46 à 2,71 pour le diéthylèneglycol . Nous y avons donc renoncé .

Nous avons répété l'essai 12 en présence d'acide p-tolu-ènesulfonique comme catalyseur .

14) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 4 molécules d'acide acétique à 100°, en présence d'acide p-tolu-ènesulfonique comme catalyseur .

CmA = 0,01099

CmI = 0,00274

Cm p.t.s = 0,000027

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1766	18,15	0,01019	0
1h	0,2376	20,6	0,00864	28,2
2h	0,1979	14,5	0,00729	52,7
2h30	0,2289	16,35	0,00711	56
5h	0,2373	17,25	0,00724	53,6
24h45	0,2441	18,4	0,00751	48,9

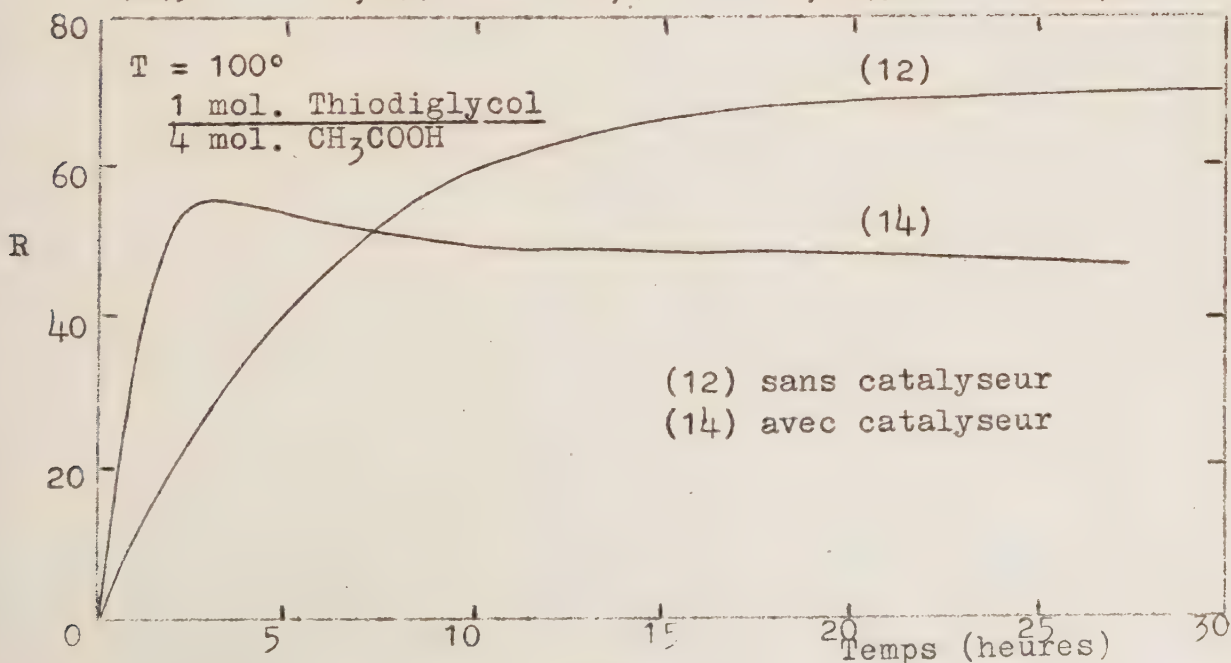


Fig. 8.

On obtient encore une courbe semblable à celle de l'essai 7, après avoir atteint la limite permise par les proportions relatives d'acide et de glycol, il y a hydrolyse de l'ester forcé dans la phase précédente jusqu'à une nouvelle limite .

Pour terminer nous avons effectué une série d'essais à 50° avec, et sans catalyseur .

15) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 150°, sans catalyseur .

$$CmA = 0,00826$$

$$CmT = 0,00413$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1668	13,25	0,00794	0
1h	0,1704	8,05	0,00472	40,5
3h	0,2277	8,65	0,00380	50,1
5h	0,2662	9,9	0,00372	53,1
6h	0,1989	7,35	0,00369	53,5
24h	0,2155	8,35	0,00387	51,2
25h	0,1600	6,2	0,00387	51,2

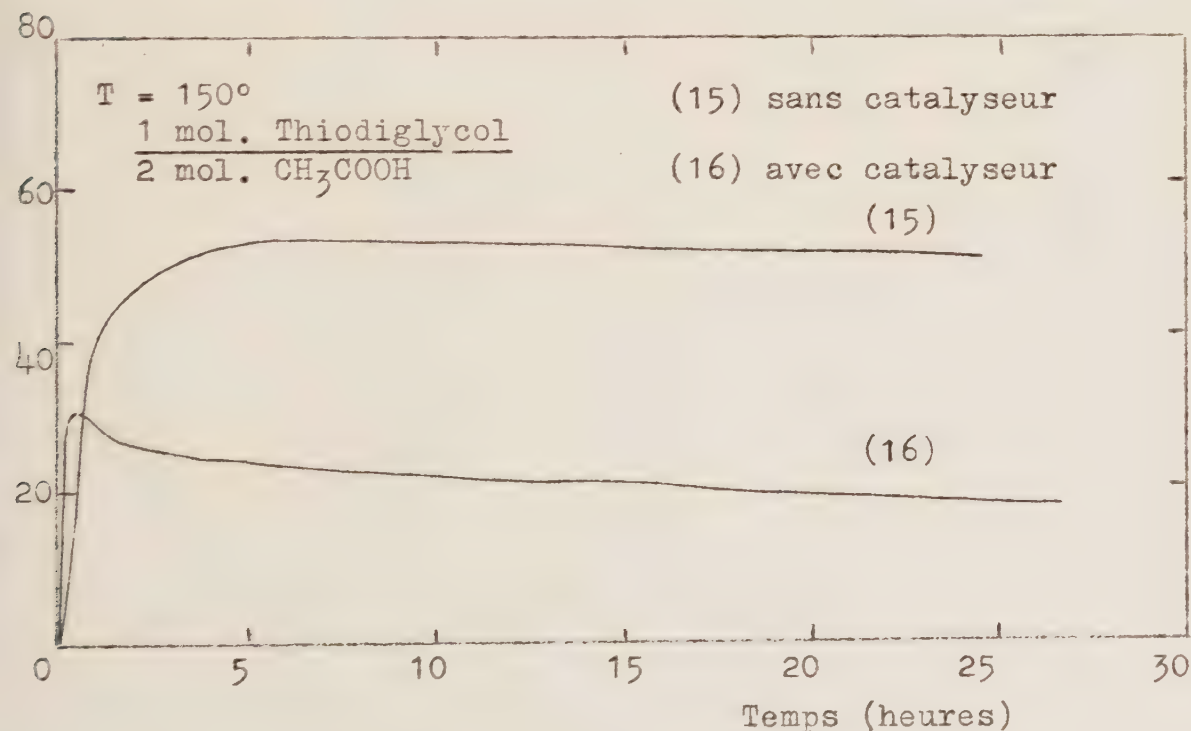


Fig. 9.

Indépendamment de l'augmentation de la vitesse, on remarque que l'élévation de la température semble produire, en plus faible, le même effet que l'utilisation d'un catalyseur, puisqu'on note une légère rétrogradation après que le maximum a été atteint .

16) Estérification de 1 molécule de thiodiglycol par 2 molécules d'acide acétique à 150°, en présence de catalyseur .

$$CmA = 0,00820$$

$$CmT = 0,00410$$

$$Cm\ p.t.s = 0,00004$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1694	11,37	0,00664	0
0h20	0,4275	19,85	0,00460	30,07
0h45	0,1460	6,98	0,00474	28,6
1h20	0,2059	10,12	0,00487	26,6
3h05	0,3294	16,45	0,00495	25,4
25h	0,3962	21,85	0,00547	17,6

La courbe représentative a en plus accentué, les mêmes caractéristiques que celle de l'essai effectué à 100° (fig.9) .

17) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 150°, sans catalyseur .

$$CmA = 0,00884$$

$$CmD = 0,00442$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,3480	29,9	0,00859	0
1h	0,2351	12,2	0,00519	39,5
2h	0,3728	16,4	0,00440	48,7
4h	0,2193	9,05	0,00412	52
7h	0,3746	15,15	0,00404	53

18) Estérification de 1 molécule de diéthylèneglycol par 2 molécules d'acide acétique à 150°, en présence de catalyseur.

$$CmA = 0,00877$$

$$CmL = 0,004385$$

$$Cm\ p.t.s = 0,00004$$

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2245	9,2	0,00406	0
0h15	0,2407	9,65	0,00397	2,2
0h30	0,1970	7,9	0,00397	2,2
3h	0,2855	11,35	0,00393	3,2
20h30	0,2101	8,2	0,00386	9,8

Là encore on note une augmentation de la vitesse, mais sans que l'allure des courbes indique la présence d'une réaction secondaire (fig. 10) .

En résumé, les essais effectués à 150° ne nous ont rien appris de plus, si ce n'est ce que l'on savait déjà, une tendance plus grande à la décomposition, sous l'effet de la chaleur, dans le cas du thiodiglycol que dans le cas du diéthylèneglycol .

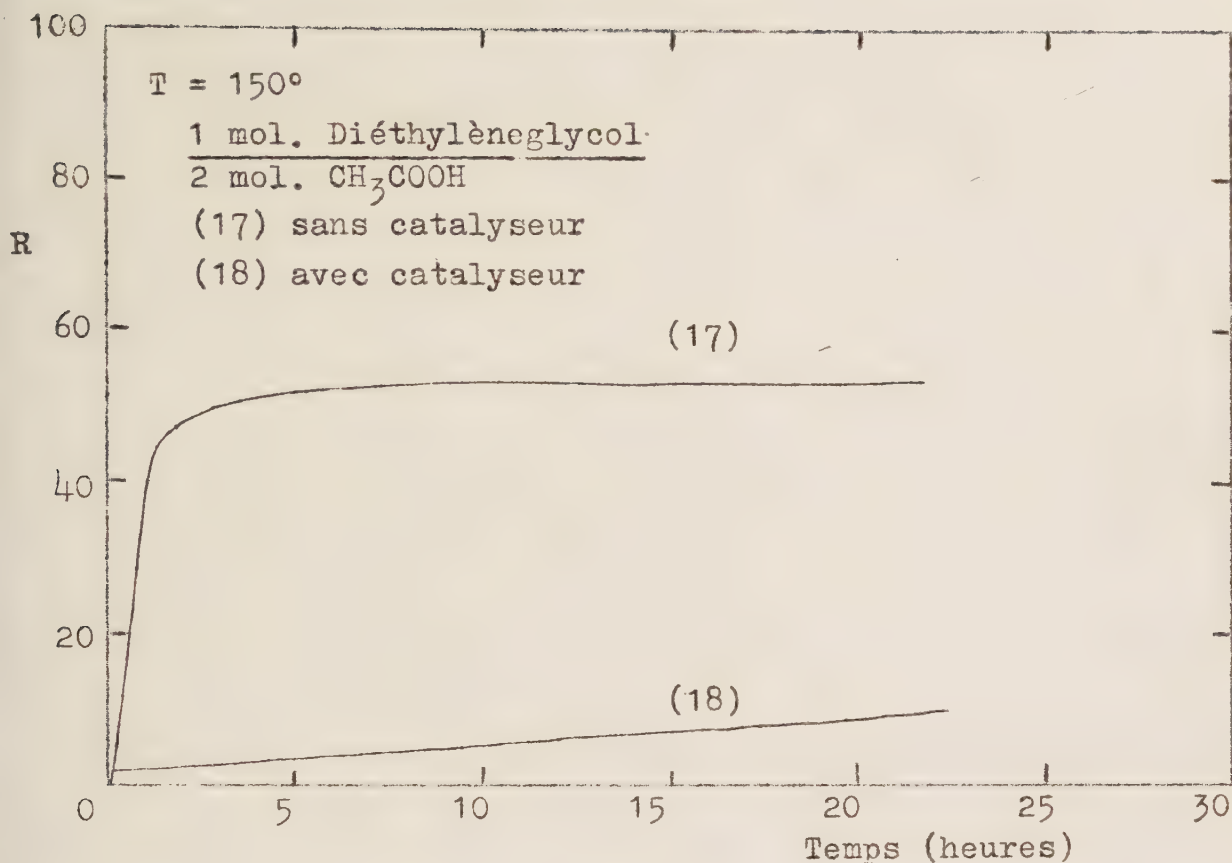


Fig. 10.

Les différents essais que nous venons d'effectuer et les courbes qui les traduisent, font apparaître une différence de comportement assez nette dans l'estérification des glycols du type $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, selon que l'hétéroatome X est le soufre ou l'oxygène.

D'une façon générale, la présence de l'atome d'oxygène confère à la molécule une stabilité plus grande, aussi bien vis à vis de la chaleur que des agents déshydratants, la présence de l'atome de soufre au contraire favorise la tendance à la déshydratation interne des deux groupements hydroxyles, et la formation d'un cycle à six atomes.

Le remplacement de l'oxygène par le soufre dans la molécule n'a pas d'influence sur la limite d'estérification, celle-ci est pratiquement la même pour le thiodiglycol (55%) et pour le diéthylèneglycol (54%). Du point de vue de la vitesse, il en est à peu près de même lorsqu'on opère sans catalyseur, le thiodiglycol et le diéthylèneglycol ont sensiblement la même vitesse d'estérification, légèrement plus faible même pour ce dernier; par contre en présence de catalyseur acide, la vitesse est considérablement plus accélérée lorsque l'hétéroatome est l'oxygène.

Une chose intéressante à retenir est l'action de l'acide p-toluènesulfonique, aussi bien d'ailleurs que de l'acide sulfurique, comme catalyseur dans l'estérification du thiodiglycol;

à 20° il agit uniquement comme catalyseur d'estérification, alors qu'à 100° il agit en plus comme catalyseur de déshydratation; toutefois son action est sélective puisque la déshydratation n'apparaît que lorsque la limite d'estérification est atteinte .

II) HYDROLYSE DES DIACETATES DE THIODIGLYCOL ET DE DIETHYLENE-GLYCOL

PREPARATION DES DIACETATES .-

Les diacétates ont été obtenus par chauffage du glycol avec un excès d'anhydride acétique, pendant 7 heures au bain d'huile à 150-160° . Au bout de ce temps l'acide acétique et l'excès d'anhydride sont chassés sous vide, et le diacétate est distillé . Les rendements ont été de 94,2 % pour le diéthylèneglycol et 97,2 % pour le thiodiglycol .

Après refractionnement les diacétates obtenus avaient les constantes suivantes :

	E ₁₇	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	indice de Saponification	
				trouvé	calculé
Diacétate de thiodiglycol	156,5	1,4673	1,1366	542,4	543,7
Diacétate de diéthylèneglycol	135,5	1,4272	1,1076	588	589,4

Nous avons également déterminé les solubilités respectives des diacétates dans l'eau à 28° .

Le diacétate de thiodiglycol a dans ces conditions une solubilité de 2,21 % , alors que le diacétate de diéthylèneglycol est miscible à l'eau en toutes proportions .

On voit donc que si la présence de soufre ou d'oxygène n'a pas d'influence sur la solubilité dans l'eau du diéthylèneglycol et du thiodiglycol qui y sont miscibles en toutes proportions, il n'en est pas de même pour leurs diacétates puisque le remplacement de l'oxygène par du soufre a pour effet d'insolubiliser presque complètement l'ester dans l'eau .

MODE OPERATOIRE .-

Nous avons opéré comme pour la mesure des vitesses d'estérification . On réalise un mélange en proportions voulues d'eau et d'ester, auxquels on ajoute de l'acétone pour avoir un milieu homogène; le mélange est réparti dans des ampoules tarées, qui sont portées à l'étuve . On détermine à différents moments l'acide acétique formé, en prélevant une ampoule dont le contenu est titré par la soude N/10, on en déduit le pour-

centage de groupements acétyles hydrolysés à ce moment .

PARTIE EXPERIMENTALE .-

1) Vitesse d'hydrolyse du diacétate de thiodiglycol à 100°, sans catalyseur .

On réalise un mélange de 1,03 gr de diacétate de thiodiglycol (0,005 mol.), 0,180 gr d'eau (0,01 mol.) et 1 gr d'acétone .

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,4807	0	0	0
3h30	0,4246	0	0	0
7h	0,5718	0,05	0	0
23h	0,3248	0,1	0,00003	0,3
30h	0,349	0,15	0,00004	0,4

On voit que, dans ces conditions, la vitesse d'hydrolyse du diacétate de thiodiglycol est pratiquement nulle, on ne peut donc pas dire comme il a été publié (4) que le diacétate de thiodiglycol est un corps rapidement hydrolysable .

2) Vitesse d'hydrolyse du diacétate de diéthylèneglycol à 100°, sans catalyseur .

On mélange 0,1325 gr de diacétate de diéthylèneglycol (0,0075 mol.) et 0,270 gr d'eau (0,015 mol.) .

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2826	0	0	0
1h	0,2397	0,005	0	0
5h30	0,3822	0,23	0,00006	0,6
8h	0,2604	0,23	0,00008	0,8
23h	0,2800	0,6	0,00021	2,2

La vitesse d'hydrolyse du diacétate de diéthylèneglycol dans ces conditions, bien que légèrement supérieure à celle du diacétate de thiodiglycol, reste cependant très faible .

3) Vitesse d'hydrolyse du diacétate de thiodiglycol à 100°, en présence de catalyseur .

On réalise le mélange suivant :

1,030 gr de diacétate de thiodiglycol	(0,005 mol.)
0,180 gr d'eau	(0,01 mol.)
0,019 gr d'acide p-toluènesulfonique	(0,0001 mol.)
1 gr d'acétone	

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,2324	0,6	0,00021	0
1h	0,4835	10,35	0,00210	44,2
2h	0,2991	6,75	0,00221	46,8
4h30	0,3790	9,3	0,00241	51,5
8h	0,3463	9,1	0,00258	55,5
25h	0,2827	8,2	0,00286	62

4) Vitesse d'hydrolyse du diacétate de diéthylèneglycol à 100°, en présence de catalyseur .

0,950 gr de diacétate de diéthylèneglycol (0,005 mol.)
 0,180 gr d'eau (0,01 mol.)
 0,019 gr d'acide p-toluènesulfonique (0,0001 mol.)
 1 gr d'acétone

Temps	p	n	CmA	R
0h	0,1589	0,7	0,00040	0
1h	0,2594	5,77	0,00218	41,9
4h	0,2614	6,17	0,00232	45,2
7h30	0,2910	6,82	0,00230	44,8
25h	0,790	1,85	0,00230	44,8

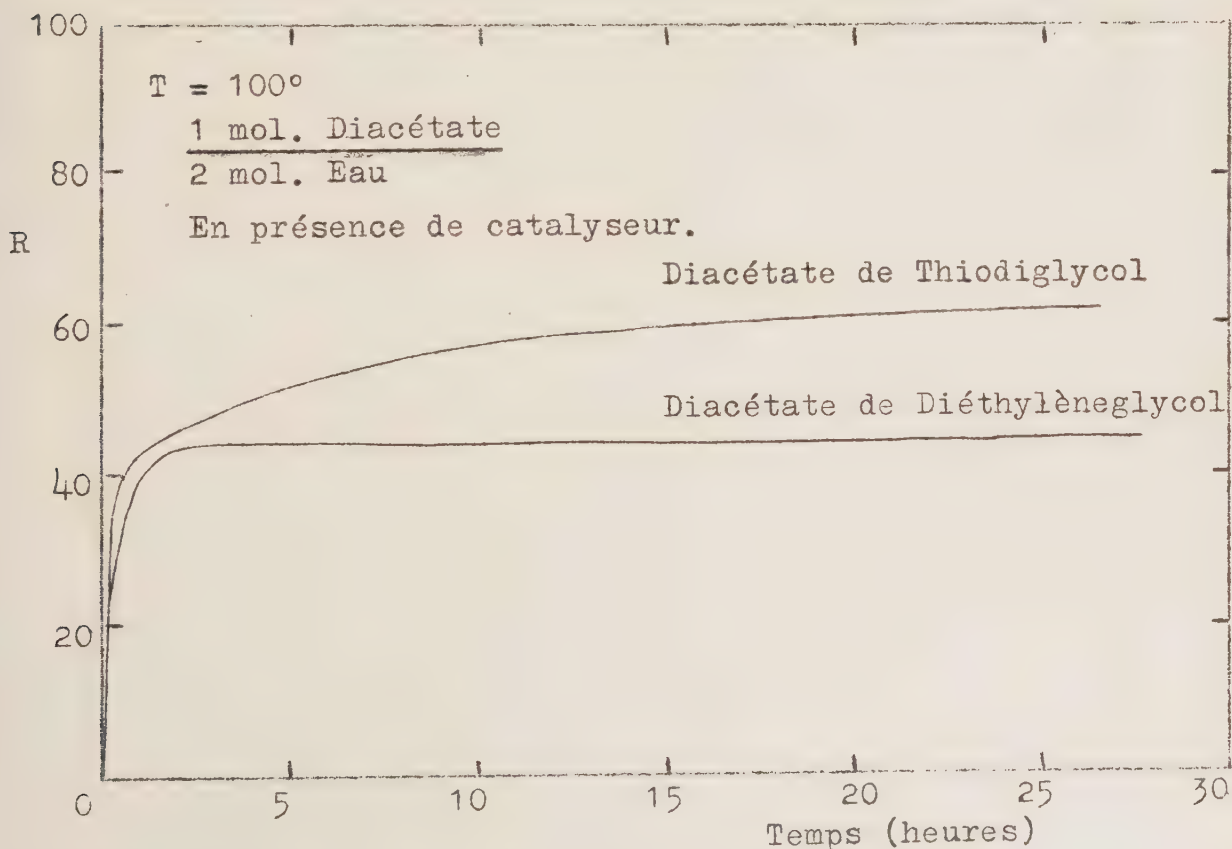
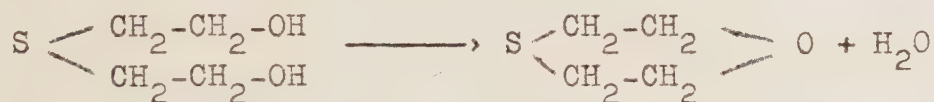


Fig. 11.

Si l'on compare les courbes traduisant les résultats des essais 3 et 4, on voit qu'elles présentent une partie commune où la vitesse est la même, mais tandis qu'avec le diacétate de diéthylèneglycol on atteint rapidement une limite correspondant à 49,5 % de groupements acétyles hydrolysés, avec le diacétate de thiodiglycol, on n'observe pas de limite définie, et au bout de 25 heures on a 63,8 % de groupements acétyles d'hydrolysés.

La portion de la courbe d'hydrolyse du diacétate de thiodiglycol où R est supérieur à 45 % est à rapprocher de la phase descendante de la courbe d'estérification du thiodiglycol par l'acide acétique en présence de catalyseur (essai 7) toutes deux correspondent à une hydrolyse de faible vitesse qui serait imputable à la réaction secondaire :



L'eau formée déplaçant l'équilibre dans la réaction :

thiodiglycol + acide acétique $\rightleftharpoons$ monoacétate + diacétate + eau

La faible pente des deux portions de courbe considérées indique que cette réaction secondaire se fait avec une vitesse très faible, puisque nous venons de voir que l'hydrolyse proprement dite se faisait au contraire très rapidement, comme l'indique la portion de courbe où R est inférieur à 45 % dans la courbe de vitesse d'hydrolyse du diacétate de thiodiglycol.

CHAPITRE SECOND

ETUDE CINETIQUE DE L'ESTERIFICATION DU THIODIGLYCOL PAR LES ACIDES OENANTIQUE, LAURIQUE et ADIPIQUE, DANS LE CAS D'UNE REACTION NON REVERSIBLE . DETERMINATION DE L'ORDRE DES REACTIONS ET DES CONSTANTES DE VITESSE .

Avant d'entreprendre la préparation d'esters et de polyesters du thiodiglycol, nous avons jugé bon d'effectuer une étude sommaire de la cinétique de ces estérifications; ceci afin d'en mieux connaître le mécanisme et notamment l'influence des différents facteurs, tels que la température, l'utilisation de catalyseurs, sur la marche de la réaction . Ces connaissances devant nous permettre la détermination des conditions opératoires optima .

Pour arriver à ce but nous avons étudié successivement l'estérification du thiodiglycol par les acides oenantique, laurique et adipique, en utilisant au départ les proportions stoechiométriques de thiodiglycol et d'acide, et en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation .

De telles réactions sont relativement complexes puisque avec un monoacide par exemple, il se forme simultanément le ~~mono-~~ ester et le diester, tandis qu'avec un diacide le milieu réactionnel est encore plus complexe ; du point de vue cinétique il serait donc difficile d'en donner une image exacte . Nous nous sommes donc bornés, comme l'a fait FLORY pour des cas semblables (9), à envisager la réaction uniquement sous le rapport des groupements OH et COOH, sans tenir compte des molécules auxquelles ils sont rattachés .

Dans ce qui va suivre nous avons utilisé le même mode de représentation que cet auteur, afin de pouvoir comparer nos résultats avec les siens .

PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE .-

Lorsqu'on emploie dans une estérification des quantités équivalentes de groupements COOH et OH, une telle réaction si elle était bimoléculaire obéirait à la loi suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (c_0 - x)^2$$

c_0 = concentration en équivalents COOH ou OH au temps zéro .
 x = concentration en équivalents COOH ou OH, estérifiés au temps t .
 t = temps .
 k_2 = constante de vitesse .

Après intégration on a :

$$\frac{x}{c_0 - x} = c_0 k_2 t$$

Nous allons transformer cette expression pour faire intervenir la quantité $r = \frac{x}{c_0}$ qui exprime le taux de réaction .

$$\frac{x}{c_0 - x} = \frac{c_0}{c_0 - x} - \frac{c_0 - x}{c_0 - x}$$

$$\frac{c_0}{c_0 - x} - \frac{c_0 - x}{c_0 - x} = \frac{1}{1 - r} - 1$$

d'où

$$c_0 k_2 t = \frac{1}{1 - r} - 1 \quad (I)$$

Pour une réaction du troisième ordre on aurait de même:

$$2c_0^2 k_3 t = \frac{1}{(1 - r)^2} - 1 \quad (II)$$

D'après ce qui précède on voit que k se déduira d'une valeur de r à un temps déterminé, en utilisant la formule (I) ou la formule (II), selon que la réaction est du second ou du troisième ordre .

L'ordre lui-même aura été déterminé en portant sur un graphique les valeurs de $\frac{1}{1 - r}$ et $\frac{1}{(1 - r)^2}$ en fonction du temps.

Si la réaction est du deuxième ordre $\frac{1}{1 - r} = f(t)$ doit être une droite d'après l'équation (I), si elle est du troisième ordre c'est $\frac{1}{(1 - r)^2} = f(t)$ qui doit d'après l'équation (II) être une droite .

Il faut remarquer que l'utilisation des équations ci-dessus (I) et (II), pour le cas qui nous intéresse, ne tient pas compte de la variation de volume due au départ de l'eau, d'où une erreur sur le calcul de r , néanmoins l'erreur commise est surtout sensible au début de la réaction et peut être négligée .

REACTIFS .-

Le thiodiglycol et le diéthylèneglycol provenaient des mêmes lots que ceux utilisés dans les essais du chapitre I et avaient les mêmes constantes .

L'acide oenantique a été préparé par oxydation permanganique en milieu alcalin de l'oenanthol .

Indice d'acide trouvé : 431,2 , calculé : 430,8

L'acide laurique provenait de la rectification d'acides gras d'huiles de Coprah .

$F = 43^{\circ}$, Indice d'acide trouvé : 274 , calculé : 280

L'acide adipique préparé par oxydation nitrique du cyclohexanol a été recristallisé plusieurs fois dans l'eau. $F = 153^{\circ}$

MODE OPERATOIRE .-

Les réactifs sont placés dans un tube en pyrex de 50 cm³ surmonté d'une colonne Vigreux de 20 cm, le tube étant lui-même placé dans une jacquette thermostatique qui par l'emploi d'un corps à point d'ébullition déterminé, permet d'avoir une température constante pendant toute la durée de la réaction . Une pipette plongeant dans le tube permet le prélèvement de prises pendant la durée de la réaction . La colonne Vigreux est reliée à une trompe à eau donnant un vide de 200 mm . Ce système permet l'évacuation de l'eau formée dans la réaction et réduit au minimum les pertes par entraînement de glycol ou d'acide .

Il faut remarquer qu'une légère perte soit de glycol, soit d'acide au début de la réaction, n'influe pas de façon sensible sur l'allure de la courbe; par contre, il n'en est plus de même vers la fin, lorsqu'il ne reste plus que de très faibles quantités de glycol et d'acide en présence .

Le titrage des prises effectuées en cours de réaction a été fait par la soude N/10 en milieu alcoolique, en présence de phénolphtaléine comme indicateur .

Signalons que le tube et la colonne doivent être soigneusement lavés avant chaque opération, de façon à éliminer toutes traces d'acides ou de bases qui pourraient agir comme catalyseur .

PARTIE EXPERIMENTALE .-

1) Estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 156° .

Acide oenantique : 26 gr (0,2 mol.)
Thiodiglycol : 12,2 gr (0,1 mol.)

1er essai

Temps (minutes)	p(a)	n(b)	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
5	0,1400	7,1			
65	0,1168	4,5	0,2641	1,358	1,846
125	0,1332	4,6	0,3403	1,515	2,297
305	0,1332	3,35	0,5195	2,081	4,332
425	0,1102	2,30	0,6012	2,507	6,287
515	0,1428	2,65	0,6454	2,820	7,952

2° essai

21	0,1202	5,95	0,0945	1,104	1,219
60	0,1068	4,15	0,2576	1,347	1,814
120	0,1106	3,65	0,3695	1,586	2,575
270	0,1308	3,3	0,5180	2,074	4,304
390	0,1429	3,05	0,5923	2,452	6,016
480	0,0871	1,75	0,6160	2,604	6,781
1380	0,1945	2	0,8035	5,089	25,9
1980	0,1214	0,9	0,8593	7,107	50,5
2880	0,1696	0,8	0,9099	11,100	123,1
3330	0,1792	0,7	0,9242	13,140	174

Nous avons ensuite repris le même essai mais à une température plus élevée .

2) Estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 177° .

Acide oenantique : 13 gr (0,1 mol.)
Thiodiglycol : 6,1 gr (0,05 mol.)

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
30	0,1222	4,75	0,2575	1,346	1,813
90	0,1559	3,32	0,5933	2,458	6,046
240	0,1505	1,85	0,7652	4,259	18,13
360	0,1712	1,5	0,8326	5,973	35,68
480	0,1742	1,2	0,8685	7,604	57,82
1380	0,1790	0,65	0,9306	14,40	207,6

(a) p = poids de la prise .

(b) n = nombre de cc de soude N/10 .

Les essais à 156° ont été repris en présence de catalyseur, en employant successivement l'acide p-toluènesulfonique et le chlorure de zinc.

3) Estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 156°, en présence d'acide p-toluènesulfonique.

Acide oenantique : 13 gr (0,1 mol.)

Thiodiglycol : 6,1 gr (0,05 mol.)

Acide p-toluènesulfonique : 0,038 gr (0,0002 mol., soit 0,004 mol. par mol. de glycol)

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$
30	0,1122	5,2	0,3013	1,431
60	0,1271	3,7	0,4437	1,797
120	0,1286	3,05	0,5470	2,207
270	0,1269	1,90	0,7139	3,495
390	0,1192	1,35	0,7836	4,621
510	0,1361	1,2	0,8339	6,020
1410	0,1728	0,7	0,9226	12,92

En fin d'opération la masse réactionnelle est très foncée, presque noire.

4) Estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 156°, en présence de chlorure de zinc.

Acide oenantique : 13 gr (0,1 mol.)

Thiodiglycol : 6,1 gr (0,05 mol.)

Chlorure de zinc : 0,027 gr (0,0002 mol., soit 0,004 mol. par mol. de glycol)

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$
30	0,1543	6,7	0,1705	1,205
60	0,1545	5,6	0,3077	1,444
120	0,1313	3,6	0,4764	1,909
300	0,1510	3,25	0,7153	3,512
525	0,1698	1,9	0,8067	5,227

La coloration en fin d'opération est moins foncée qu'avec l'acide p-toluènesulfonique et ne diffère guère de celle obtenue sans catalyseur.

5) Estérification du thiodiglycol par l'acide laurique à 177°.

Acide laurique : 20 gr (0,1 mol.)

Thiodiglycol : 6,1 gr (0,05 mol.)

1er essai

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
30	0,1631	4,6	0,2639	1,358	1,845
100	0,1764	3,1	0,5413	2,180	4,752

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
270	0,1860	1,65	0,7687	4,323	18,69
510	0,1950	1,15	0,8462	6,501	42,27

2° essai

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
30	0,2101	6,03	0,2508	1,335	1,778
105	0,2416	4	0,5679	2,314	5,356
330	0,2333	1,7	0,8098	5,257	27,64
510	0,2396	1,4	0,8474	6,559	42,95

Nous avons également effectué un essai d'estérification du diéthylèneglycol par l'acide oenanthique, afin de pouvoir comparer la marche de son estérification avec celle du thiodiglycol.

6) Estérification du diéthylèneglycol par l'acide oenanthique à 177°.

Acide oenanthique : 8,590 gr (0,066 mol.)

Diéthylèneglycol : 3,501 gr (0,033 mol.)

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
30	0,1347	5,4	0,2664	1,363	1,901
120	0,1191	2,55	0,6081	2,558	6,51
285	0,1433	1,6	0,7956	4,892	23,93
390	0,1354	1,1	0,8513	6,725	45,22

Nous avons traduit par des courbes les résultats obtenus dans les tableaux précédents, afin de déterminer l'ordre des réactions, et pouvoir plus facilement les comparer entre elles. Les résultats du tableau 1 ont été représentés, pour $\frac{1}{1-r} = f(t)$, par deux courbes à deux échelles différentes afin que les résultats soient plus clairs (fig.12 et courbe I de la fig.13)

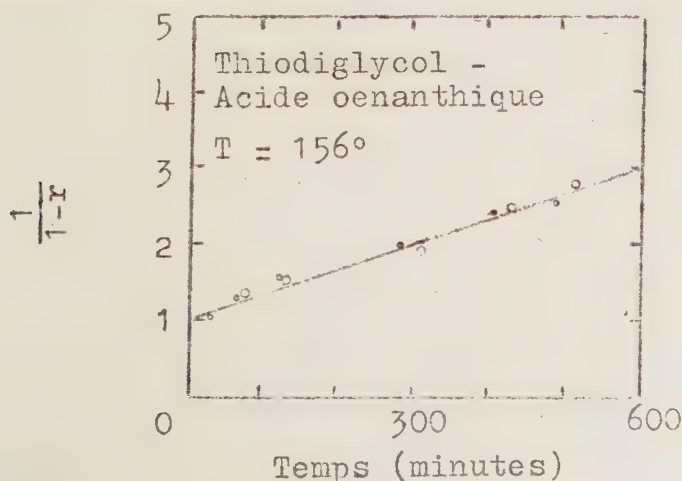


Fig. 12

On voit d'après cette dernière courbe que le schéma bimoléculaire représente encore la réaction pour un taux d'estérification de 92% ($r = 0,92$), alors que le schéma trimoléculaire ne serait satisfaisant, c'est-à-dire que la courbe $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ (courbe I fig. 14) ne pourrait être considérée comme une droite, que lorsque r est supérieur à 0,85 .

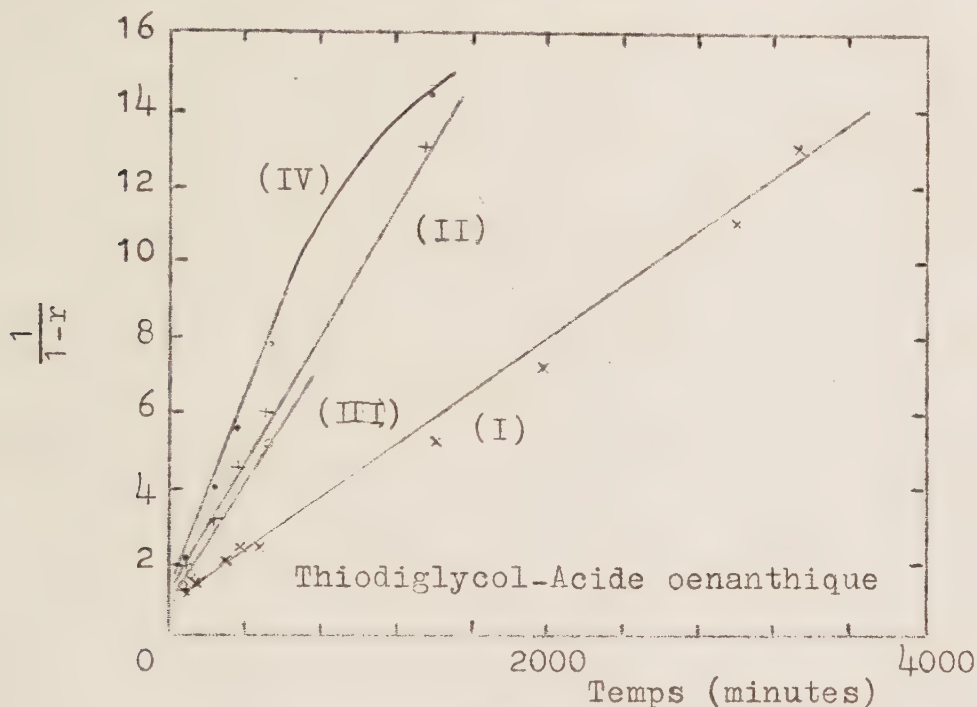


Fig. 13

Pour le tableau 2, le schéma bimoléculaire représente bien la réaction jusqu'à un taux de 87 %, mais au delà le schéma trimoléculaire serait plus satisfaisant (fig. 13 et 14) .

D'une façon générale le schéma bimoléculaire donne une bonne représentation de l'estérification du thiodiglycol aussi bien par l'acide oenanthique que par l'acide laurique avec ou sans catalyseur (fig. 13 et 15) jusqu'à un taux de réaction avoisinant 90%, ce n'est qu'au-dessus qu'il ne serait plus exact nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de cette anomalie .

En attendant nous nous servons des courbes $\frac{1}{1-r} = f(t)$ pour comparer entre eux les résultats obtenus .

La figure 13 donne les courbes $\frac{1}{1-r} = f(t)$ pour l'estérification du thiodiglycol par l'acide oenanthique sous différentes conditions, traduisant les résultats des tableaux 1, 2, 3 et 4, l'augmentation de la température ou l'emploi d'un catalyseur ont pour conséquences une augmentation de la pente des droites représentatives, ce qui en définitive signifie un accroissement de la vitesse de réaction .

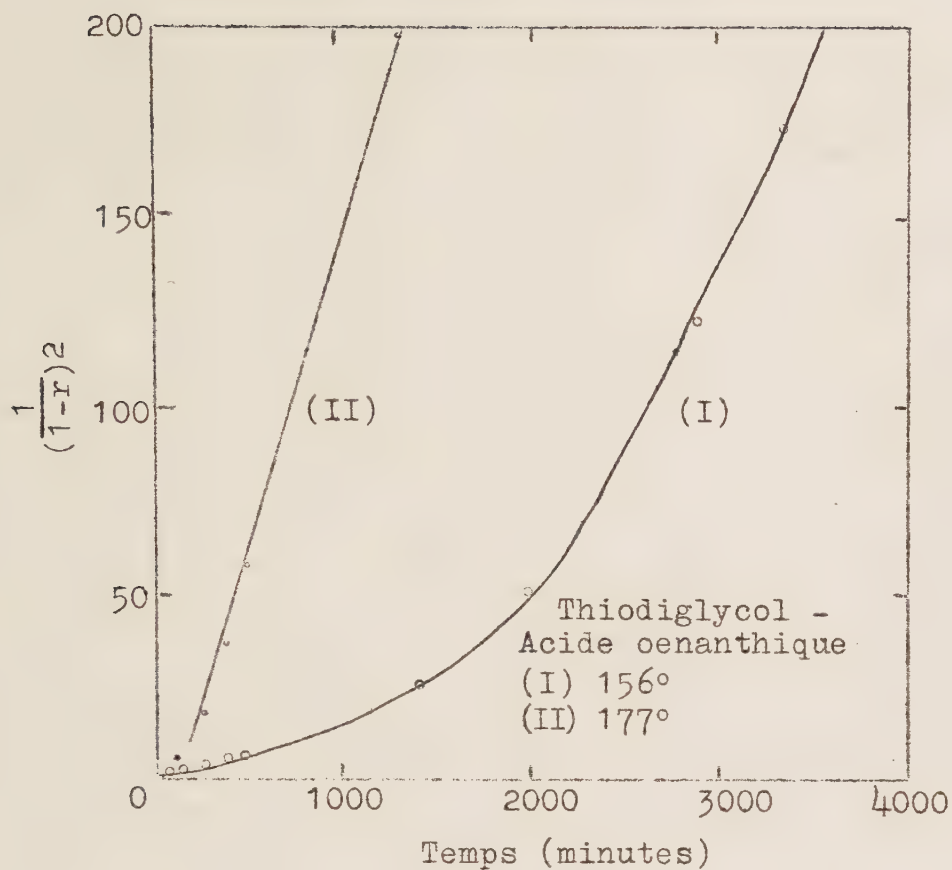


Fig. 14

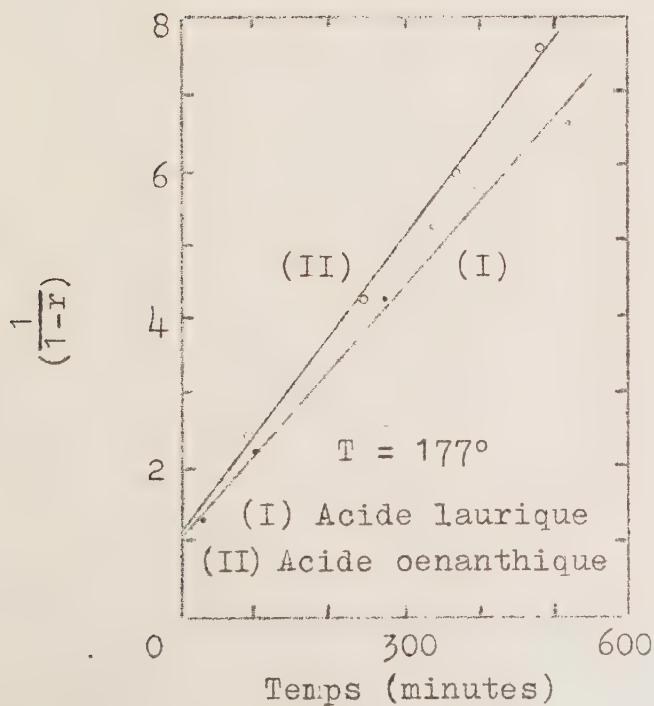


Fig. 15

Le tableau ci-dessous en donne un aperçu, puisqu'il donne les temps en minutes nécessaires pour atteindre une valeur de $\frac{1}{1-r} = 6$ soit un taux de réaction de 83% environ. Ces chiffres ont été interpolés des courbes I, II, III et IV de la fig. 13.

Courbe	Temps minutes
I (T = 156°)	1440
II (T = 156°, acide p-toluènesulfonique)	560
III (T = 156°, chlorure de zinc)	640
IV (T = 177°)	360

On voit que l'acide p-toluènesulfonique et le chlorure de zinc ont sensiblement le même effet catalytique pour une même concentration en mol. par mol. de glycol, légèrement plus faible toutefois dans le cas du chlorure de zinc.

Si l'on compare les courbes d'estérification de l'acide oenantique et de l'acide laurique (fig. 15) on voit que la pente est légèrement plus faible dans le cas de ce dernier, la diminution de vitesse pouvant dans ce cas être attribuée à une plus grande dilution des groupements réactionels par les chaînes hydrocarbonées.

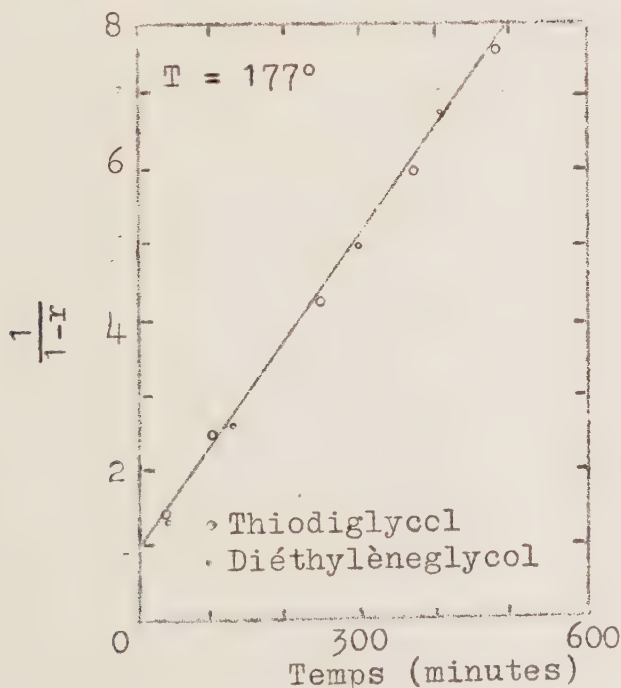


Fig. 16.

Enfin la figure 16 montre que l'estérification du thiodiglycol et du diéthylèneglycol par l'acide oenantique à la même température, se traduit par la même courbe, il n'y a donc pas de différence appréciable dans l'estérification des deux glycols.

à 185° 7) Estérification du thiodiglycol par l'acide adipique

Acide adipique : 14,6 gr (0,1 mol.)
Thiodiglycol : 12,2 gr (0,1 mol.)

Temps	p	n	r	$\frac{1}{1-r}$	$\frac{1}{(1-r)^2}$
40	0,1924	6,85	0,5228	2,095	4,391
70	0,1897	5	0,6468	2,831	8,016
110	0,2862	5,65	0,7353	3,777	14,27
250	0,3646	3,9	0,8566	6,973	48,63
340	0,3606	3,15	0,8829	8,539	72,92
415	0,5539	4,25	0,8971	9,718	94,44
475	0,7717	5,6	0,9027	10,27	105,6

Nous avons tracé les courbes $\frac{1}{1-r} = f(t)$ (fig. 17) et $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ (fig. 18) correspondant au tableau ci-dessus .

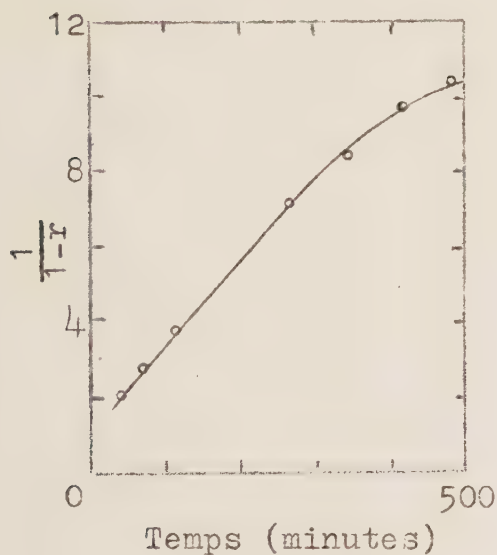


Fig. 17

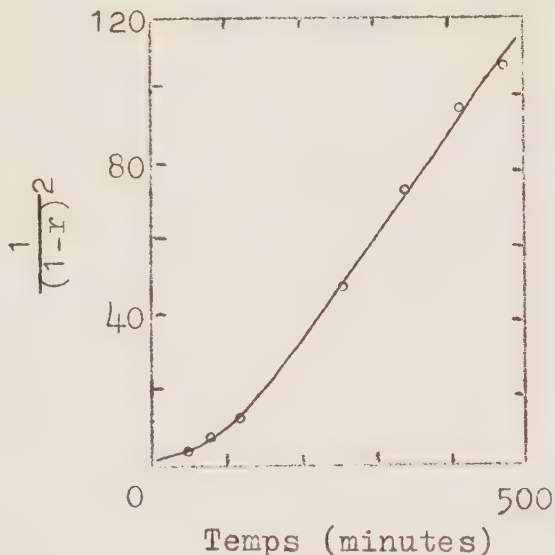


Fig. 18

Là encore on constate que le schéma bimoléculaire représente de façon satisfaisante la réaction de polyesterification jusqu'à un taux de 85 % environ tandis que pour les taux supérieurs le schéma trimoléculaire est plus satisfaisant .

Il n'y a donc pas du point de vue cinétique de différences fondamentales entre l'estérification du thiodiglycol par un monoacide et celle par un diacide, bien que, dans le second cas, l'on assiste à une augmentation considérable de la viscosité au cours de la réaction .

DISCUSSION DES RESULTATS .-

Dans ce qui précède nous avons vu que l'estérification du thiodiglycol par un monoacide ou par un diacide n'obéissait pas dans tout son cours à un ordre déterminé de réaction, l'ordre deux semblant être représentatif pour une grande partie de la réaction, ce ne serait que vers la fin que l'ordre trois lui serait préférable . FLORY (9) dans une étude comparée des réactions d'estérification et de polyestérification leur attribue à toutes deux l'ordre trois, mais il reconnaît que cet ordre n'est applicable qu'à partir d'un certain taux de réaction, relativement élevé d'ailleurs, et que le mode de représentation graphique que $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ ne fait pas apparaître directement .

Il reconnaît également que les causes d'erreur au début de la réaction, notamment celle qui consiste à négliger la variation de volume due au départ de l'eau formée, ne peuvent à elles seules expliquer la non obéissance à l'ordre trois pendant la première partie de la réaction .

FLORY donne la courbe expérimentale $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ pour l'estérification du diéthylèneglycol par l'acide caproïque à 166° et l'assimile à une droite à partir d'une valeur de $\frac{1}{(1-r)^2} = 9,5$ soit une valeur de $r = 0,6766$, l'ordre trois ne s'applique donc qu'à partir de ce moment . Il faut remarquer également qu'il existe un intervalle relativement important où les courbes $\frac{1}{1-r} = f(t)$ et $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ peuvent toutes deux être assimilées à des droites .

En effet dans le cas l'estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 177° la courbe $\frac{1}{1-r} = f(t)$ (courbe IV fig. 13) est une droite au moins pour jusqu'à une valeur de $\frac{1}{1-r} = 8$ soit un taux de réaction de 87,5 %, d'autre part pour cette même réaction la courbe $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ (courbe II fig. 14) peut être considérée comme une droite à partir d'une valeur de $\frac{1}{(1-r)^2} = 18$ soit un taux de réaction de 76 % .

Il sera donc difficile d'attribuer un ordre plutôt qu'un autre à la réaction pour les taux compris entre 76 et 87,5 % .

Si l'on compare la courbe $\frac{1}{(1-r)^2} = f(t)$ donnée par FLORY pour la réaction diéthylèneglycol-acide caproïque à 166°, et celle obtenue pour la réaction thiodiglycol-acide oenantique à

177° (fig. 19), nous voyons qu'elles diffèrent surtout par leur pente ce qui est dû en majeure partie à la différence des températures de réaction, dans les deux cas l'allure reste la même.

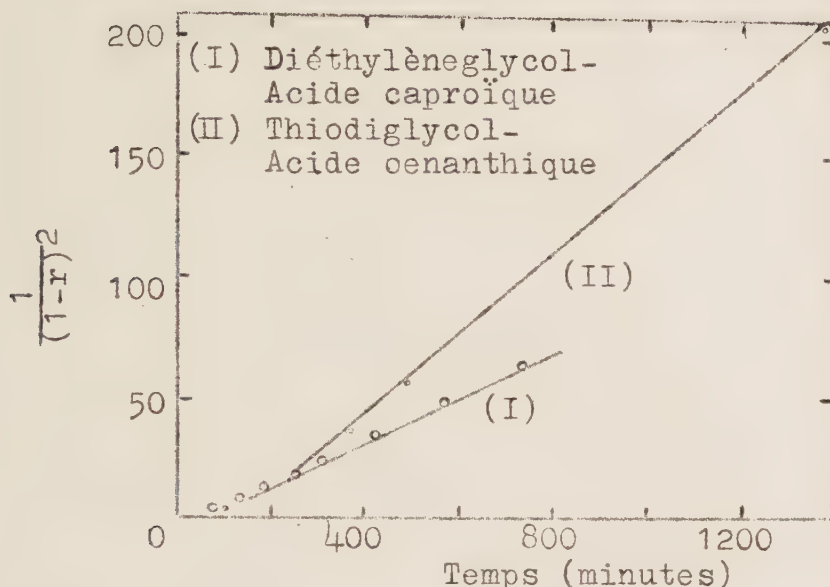


Fig. 19

Enfin, les résultats obtenus pour l'estérification du thiodiglycol par l'acide adipique sont à rapprocher de ceux obtenus par FLORY pour l'estérification du diéthylèneglycol et d'autres glycols par le même acide .

Le but de l'étude de FLORY était de montrer que le ralentissement considérable de la vitesse, observé en fin de réaction dans le cas d'une polyestérification n'était pas dû à l'accroissement de viscosité du milieu, ou à la faible réactivité des grosses molécules, mais bien à l'ordre trois de la réaction à ce moment . Pour arriver à ce but, il a montré que les réactions d'estérification d'un glycol par un monoacide ou un diacide étaient toutes deux du troisième ordre sur la fin; ceci explique que FLORY ait insisté tout particulièrement sur l'ordre trois des réactions qu'il a étudiées .

Il faut remarquer que l'ordre trois signifierait que la vitesse de réaction est proportionnelle à la fois à la concentration en groupements OH et au carré de la concentration en groupements COOH restant à estérifier .

Un certain nombre d'auteurs dont GOLDSCHMIDT (10, 11) et HINSHELWOOD (12, 13) ont en effet montré que l'estérification requiert un ion H^+ comme catalyseur, en addition à une molécule d'alcool et une molécule d'acide .

Dans le cas d'une réaction non catalysée par un acide l'ion H^+ est fourni par un groupement COOH de l'acide à estérifier, on comprend donc qu'au moment où la concentration en

groupements COOH tombe au-dessous d'une certaine limite la vitesse devienne proportionnelle non plus simplement à la concentration en groupements COOH mais au carré de cette même concentration, et la réaction deviendrait trimoléculaire .

Si cette hypothèse est exacte, une réaction catalysée par un acide doit être d'ordre deux pendant toute la réaction. C'est ce que FLORY a montré et ce que nous pouvons constater sur la figure 13 où pour une même valeur de $\frac{1}{1-r} = 13$, dans le cas de l'estérification du thiodiglycol par l'acide oenantique à 156° avec ou sans catalyseur la courbe II est encore linéaire alors que la courbe IV ne l'est plus .

Nous donnerons pour terminer quelques valeurs des constantes de vitesse de réaction, calculées soit à partir de la formule I (k_2), soit à partir de la formule II (k_3) et de la pente des droites sur les différentes figures .

Réaction	T	k_2 équiv/1000 gr/ heure	k_3 (équiv/1000gr) ² / heure
Acide oenantique-thiodiglycol	177°	0,16	0,16
Acide oenantique-thiodiglycol	156°	0,039	
Acide laurique-thiodiglycol	177°	0,18	
Acide oenantique-diéthylèneglycol	177°	0,15	
Acide adipique-thiodiglycol	185°	0,19	0,11

L'énergie d'activation calculée pour la réaction acide oenantique-thiodiglycol, à partir des constantes de vitesse k_2 à 156° et à 177° a été trouvée égale à 25,7 Calories .

CHAPITRE TROISIEME

DIESTERS DU THIODIGLYCOL ET DE MONOACIDES ALIPHATIQUES SATURES .

Un certain nombre d'esters du thiodiglycol et de monoacides aliphatiques ont déjà été décrits par CLAYTON et REID(6) ce sont les formiate, acétate, propionate, butyrate, isovalérate et caproate de thiodiglycol . Les constantes données pour ces esters semblent indiquer que l'on ait affaire aux diesters bien que cela ne soit pas mentionné et que les indices de saponification indiqués ne correspondent pas à ceux calculés par la méthode habituelle . Les esters des acides aliphatiques supérieurs n'avaient pas été jusqu'ici décrits, nous avons donc repris cette étude là où elle avait été laissée et nous avons entre autres préparé et caractérisé le dicaproate, le dioenanthate, le dicaprylate, le dipélargonate, le dicaprâte, le diundécate, le dilaurate et le distéarate .

La plupart des acides ayant servi à ces préparations n'ont pu être trouvés dans le commerce, aussi avons nous dû les préparer, nous indiquerons rapidement les méthodes de préparation utilisées à cet effet .

I) PREPARATION DES ACIDES ALIPHATIQUES DE C_6 à C_{12} .

ACIDE CAPROIQUE .-

Nous avons oxydé le n-hexanol par le permanganate de potassium en milieu alcalin à une température inférieure à 20° . Le rendement en acide caproïque distillé a été de 75 % .

$E_{21} = 111^{\circ}$ Indice d'acide trouvé : 478,5 , calculé : 482,6

ACIDE OENANTIQUE .-

Nous avons oxydé l'oenanthol, par le permanganate de potassium en milieu alcalin à une température inférieure à 12° . Le rendement en acide cenantique distillé a été de 62,3 % .

$E_{22} = 125^{\circ}$ Indice d'acide trouvé : 431,2 , calculé : 430,8

ACIDE CAPRYLIQUE .-

Le bromo-1 hexane a été condensé avec le malonate d'éthyle sodé au sein de l'alcool butylique sec . L'ester du diacide résultant de la condensation a été saponifié, puis le diacide lui-même a été décarboxylé par chauffage à 180° pendant deux heures . L'acide caprylique obtenu a été purifié sous forme de son sel de sodium, dont la solution a été lavée à l'éther l'acide libéré a été fractionné sous vide .

Le rendement en acide caprylique pur par rapport au bromure d'hexyle mis en oeuvre a été de 60,5 % .

$E_{17} = 136$ $F = 16^{\circ}$ Indice d'acide trouvé = 384,5, calculé: 388,8

ACIDE PELARGONIQUE .-

Cet acide a été obtenu par fusion alcaline de l'acide undécylénique selon la méthode de KRAFT (14) . On fond dans un récipient en fer une partie d'acide undécylénique avec trois parties de potasse solide, on chauffe vers 300° et l'on maintient cette température jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène soit terminé (5 heures) . Le sel de potasse est décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide pélargonique purifié par distillation .

Le rendement a été de 50 % .

$E_{20} = 151^{\circ}$ Indice d'acide trouvé : 356,7 , calculé : 354,4

ACIDE CAPRIQUE .-

Nous avons utilisé un acide caprique commercial que nous avons purifié .

$F = 28,5$ Indice d'acide trouvé : 321,6 , calculé : 325,5

ACIDE UNDECYLIQUE .-

Cet acide a été préparé par hydrogénation à pression et température ordinaire de l'undécylénate de potassium en solution hydroalcoolique, au moyen de nickel Raney .

$E_2 = 130^{\circ}$ $F = 28,5$ Indice d'acide trouvé : 298, calculé : 301

ACIDE LAURIQUE .-

Nous avons saponifié des huiles de Coprah, les acides résultants ont été fractionnés et on a retenu la fraction correspondant à l'acide laurique .

$F = 43^{\circ}$ Indice d'acide trouvé : 274 , calculé : 280

ACIDE STEARIQUE .-

Nous avons utilisé l'acide stéarique pur . F = 69°5

II) PREPARATION DES ESTERS

Tous les esters ont été préparés de la même façon : le thiodiglycol et l'acide organique en excès sont placés dans un ballon de Wurtz qui est chauffé au bain d'huile à 160-180° pendant 15 heures, l'élimination de l'eau formée étant facilitée par un léger vide . Nous avons opéré sans catalyseur, l'emploi d'un catalyseur conduisant à des produits fortement colorés .

Après refroidissement le contenu du ballon est lavé à l'eau en présence de benzène, puis le benzène est chassé et l'on distille sous un bon vide en faisant trois fractions .

1) L'acide organique en excès .

2) Une faible fraction correspondant vraisemblablement au monoester .

3) La fraction correspondant au diester .

Cette dernière fraction est refractionnée à son tour pour avoir un produit pur, et la portion prise comme coeur recristallisée dans l'alcool lorsque l'ester est solide .

Exemple :

On chauffe à 160-180° pendant 15 heures .

42,7 gr de thiodiglycol (0,35 mol.)

120 gr d'acide oenantique (0,92 mol.)

On recueille 12,5 cc d'eau au lieu de 13,6 en théorie, soit 91,9 % .

Après lavage à l'eau on fractionne sous vide, on obtient les fractions suivantes :

E₂ < 175° (7 gr)

E₂ = 178-184° (108 gr)

Résidu (5 gr)

La fraction E₂ = 178-184° est refractionnée et on prend comme coeur E₂ = 179°, soit 103 gr, ce qui donne un rendement en dioenanthate pur, de 85 % .

Le distéarate a été préparé comme les autres esters mais n'a pu être purifié par distillation, seule la plus grande partie de l'excès d'acide stéarique a pu être éliminée par ce moyen . Le stéarate brut a été mis en solution dans l'alcool, décoloré deux fois au charbon actif et recristallisé jusqu'à avoir un indice de saponification correct, et un point de fusion constant .

Esters	F°	E°	Pression mm	d_{4}^{25}	n_D^{25}	Indice de Saponification trouvé calculé		Teneur en Soufre % trouvé calculé
Dicaproate	6,2	187	4	1,0019	1,4620	353,7	352,2	9,82 10,06
Dioenanthate	7,5	179	2	0,9857	1,4615	323,5	323,7	9,24 9,24
Dicaprylate	27,2	214-15	2			299,0	299,4	8,36 8,55
Dipérlargonate	28,6	225-27	2			279,6	278,6	7,87 7,96
Dicaprate	41,5	243-46	2			260,8	260,4	7,51 7,44
Diundécylate	45,3	255-56	2			244,7	244,5	6,91 6,98
Dilaurate	54,7	268-70	2			232,4	230,4	6,38 6,58
Distéarate	80					172,3	171,2	4,89 4,89

III) PROPRIETES

Les esters préparés ont été caractérisés par leur indice de saponification et leur teneur en soufre, ce dernier dosage ayant été effectué par la méthode de Kahne, on trouvera dans le tableau de la page 40 les chiffres obtenus pour ces déterminations ainsi que les constantes physiques mesurées .

Le dicaproate et le dioenanthate de thiodiglycol sont à la température ordinaire des liquides incolores, limpides, très mobiles, les homologues supérieurs sont cristallisés et ont de plus en plus l'aspect de cires blanches, au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série .

Tous les esters que nous avons préparés n'ont pratiquement pas d'odeur sauf le dicaproate et dans une mesure moindre le dioenanthate qui ont une légère odeur fruitée, non désagréable qui ne rappelle en tout cas pas l'odeur caractéristique de produits sulfurés .

Tous ces esters sont solubles dans l'alcool, le benzène l'acétone, l'éther, l'acide acétique glacial .

Il est intéressant de constater que les esters du thiodiglycol peuvent supporter sans décomposition des températures élevées de l'ordre de 300° , alors qu'avec le thiodiglycol lui-même on ne peut guère dépasser 200° , sans observer un commencement de décomposition . On peut donc en conclure que la sensibilité à la chaleur du thiodiglycol ne réside pas dans la liaison soufre-carbone, mais plutôt dans les groupements OH puisque ceux-ci une fois bloqués cette sensibilité disparaît .

L'examen des points de fusion des esters préparés nous a permis une autre constatation .

En effet si l'on porte sur un graphique, en abscisses la condensation en carbone des acides de C_6 à C_{12} et en ordonnées le point de fusion de l'acide correspondant et celui de son diester de thiodiglycol, on obtient deux séries de points que l'on peut relier entre eux par des traits (fig. 20) ; ce qui fait ressortir pour les acides le fait bien connu de l'alternance des points de fusion ; un acide à nombre impair d'atomes de carbone a un point de fusion inférieur à ceux des acides à nombre pair d'atomes de carbone, le précédent et le suivant immédiatement .

On remarque qu'il se produit la même alternance des points de fusion, quoique moins accentuée, pour les diesters de thiodiglycol correspondants .

De ce fait on peut conclure d'après les observations de MALKIN (15), que les diesters doivent avoir leurs chaînes obliques sur la base des plans réticulaires des mailles cristallines, comme c'est le cas pour les chaînes des acides dont ils dérivent.

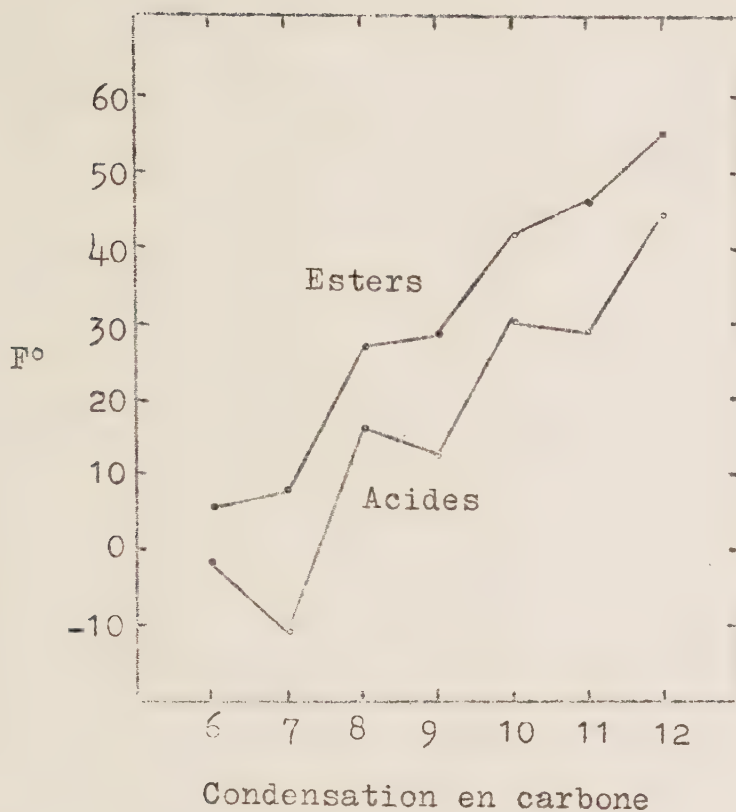


Fig. 20

Ceci confirme ce que l'aspect même des différents esters montrait déjà, c'est-à-dire l'influence des caractéristiques de l'acide sur les propriétés physiques de l'ester obtenu .

SULFOXYDES et SULFONES

Le sulfoxyde et la sulfone du thiodiglycol sont connus, mais parmi le petit nombre d'esters décrits, seuls ont été préparés le sulfoxyde et la sulfone du dibenzoate (5) . Nous avons pour notre part préparé les sulfoxydes et sulfones du dioenanthate et du dicaprylate de thiodiglycol .

1) Sulfoxydes

Les sulfoxydes ont été préparés par dissolution de l'ester dans l'acide acétique glacial et oxydation par l'eau oxygénée à 27 %, on précipite ensuite par l'eau et on recristallise dans l'alcool .

Les sulfoxydes de dioenanthate et de dicaprylate de thiodiglycol sont des corps blancs cristallisés . A la distillation sous vide de 2 mm ils se décomposent .

Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial, l'acétone, le benzène et l'éther .

2) Sulfones

Les sulfones ont été préparées par dissolution de l'ester dans l'acide acétique glacial, puis oxydation par une solution saturée de permanganate acidifiée par un peu d'acide sulfurique, jusqu'à coloration rouge . On décolore par SO_2 , puis on précipite par l'eau et recristallise dans l'alcool .

Les sulfones de dioenanthate et de dicaprylate de thiodiglycol sont des corps cristallisés blancs, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial, l'acétone, le benzène et l'éther.

Les valeurs trouvées pour les points de fusion et les teneurs en soufre des sulfoxydes et sulfones préparés , sont données dans le tableau ci-dessous .

Produits	S %		F °
	trouvé	calculé	
Dioenanthate de thiodiglycol	9,24	9,24	7° 5
Sulfoxyde	8,66	8,83	33°
Sulfone	8,58	8,46	51°
Dicaprylate de thiodiglycol	8,36	8,55	27° 2
Sulfoxyde	8,14	8,20	58°
Sulfone	7,83	7,88	70°

CHAPITRE QUATRIEME

POLYESTERS DU THIODIGLYCOL

Les polyesters résultant de l'action de diacides sur des glycols ont été étudiés pour la première fois d'une façon systématique par CAROTHERS (16) qui a précisé le mécanisme des polyesterifications et démontré que le produit de la réaction était une chaîne linéaire formée des éléments structuraux du glycol et du diacide mis en oeuvre, reliés entre eux par des groupements esters .

Au cours de ces travaux un grand nombre de polyesters ont été préparés et caractérisés, ceci à partir des glycols et des diacides les plus divers, depuis d'autres auteurs ont encore préparé de nouveaux polyesters, soit dans le but d'étudier plus à fond cette catégorie de polymères, soit pour en tirer des applications pratiques .

Néanmoins, jamais, à notre connaissance, il n'a été préparé de polyesters du thiodiglycol .

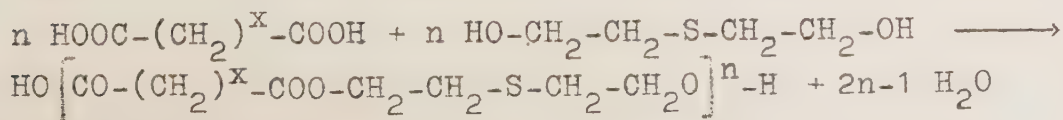
Nous nous sommes donc proposés d'étudier la préparation et les propriétés d'un certain nombre de polyesters du thiodiglycol et des diacides suivants : acides maléïque, succinique, adipique, sébacique, thiodiglycolique et phtalique .

Certains de ces diacides ont été trouvés dans le commerce et nous nous sommes bornés à vérifier leur pureté, les autres ont dû être préparés par nous, et nous indiquerons au passage la méthode employée à cet effet .

METHODE GENERALE DE PREPARATION DES POLYESTERS .-

Dans tous les cas la préparation des polyesters a été effectuée en deux stades .

1) L'estérification proprement dite avec élimination d'eau conduisant à des chaînes relativement courtes . Nous avons précédemment étudié la cinétique d'une telle réaction dans le cas de l'acide adipique et du thiodiglycol .



On opère de la manière suivante :

Le diacide et un léger excès de thiodiglycol sont placés dans un ballon de Claisen à col court, muni d'un récepteur pour recueillir l'eau formée; un thermomètre et un capillaire plongent dans le ballon qui est chauffé par un bain de limaille de bronze . Le capillaire permet l'introduction d'un léger courant d'azote, préalablement débarrassé de traces d'oxygène par passage sur un cuivre au rouge .

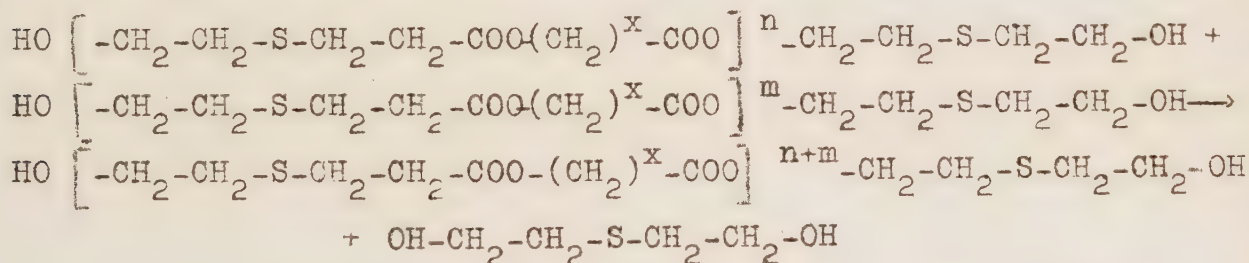
Le courant d'azote facilite d'une part l'élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation, et d'autre part il évite l'altération du thiodiglycol et du polyester qui sont particulièrement sensibles à l'action de l'oxygène aux températures élevées .

La température est maintenue entre 160 et 180° pendant 4 à 5 heures . Au bout de ce temps on peut considérer l'estérification comme terminée, le dégagement de vapeur d'eau ayant cessé depuis longtemps .

Il est important de ne pas dépasser 180° au cours de ce premier stade si l'on ne veut pas voir le thiodiglycol se décomposer dans des proportions exagérées .

2) On procède ensuite à un chauffage à température plus élevée entre 220 et 250° pendant plusieurs heures, sous un vide de l'ordre de 2 mm, le capillaire permettant l'introduction d'azote bulle à bulle, ce qui assure un brassage de la masse réactionnelle .

Au cours de cette opération la longueur des chaînes s'accroît pas le mécanisme suivant (17, 18) :



Deux chaînes se réunissant avec élimination de glycol.

Au cours de cette opération qui dure plusieurs heures, on recueille dans le ballon récepteur, d'abord l'excès de thiodiglycol, puis le thiodiglycol formé dans la réaction ci-dessus .

PURIFICATION DES POLYESTERS .-

Les polyesters préparés ont tous été purifiés, sauf le polymaléate et le polythiodiglycolate, par dissolution dans le benzène, traitement au charbon actif et précipitation totale

par l'éther .

DETERMINATIONS EFFECTUEES SUR LES POLYESTERS OBTENUS .-

1) Indice d'acide .

On dissout 0,5 gr environ de polyester dans un mélange d'alcool et de chloroforme, et on titre par la soude N/10 en présence de phénolphthaleine.

2) Dosage de soufre .

Il a été effectué par la méthode de Kahne .

3) Points de fusion .

Leur détermination a été effectuée au bloc Maquenne .

4) Masses moléculaires moyennes .

Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par cryoscopie dans la naphtaline, sous forme de solutions à 10 % .

Remarque :

Tous les polyesters que nous avons préparés bien qu'insolubles dans l'eau, sont plus ou moins hygroscopiques, nous avons dû avant chaque détermination les sécher sous vide dans un dessiccateur à acide sulfurique, jusqu'à poids constant .

Nous commencerons cette étude des polyesters du thiodiglycol par les polyadipates pour lesquels nous avons effectué un certain nombre d'essais, afin d'étudier l'influence des différents facteurs sur les propriétés des polyesters obtenus .

POLYADIPATES DE THIODIGLYCOL

Nous sommes partis de thiodiglycol pur et d'acide adipique purifié par plusieurs cristallisations successives dans l'eau (F = 153°)

Essai I

Nous avons effectué un certain nombre de déterminations sur un polyadipate obtenu lors de l'étude cinétique de cette polyestérification .

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

Chauffage au thermostat à 185° pendant 475 minutes de :

12,2 gr de thiodiglycol (0,1 mol.)

14,6 gr d'acide adipique (0,1 mol.)

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une cire blanche .

S₁% trouvé : 13,41
calculé pour $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$: 13,79
M = 2470

Essai II

12,81 gr de thiodiglycol (0,105 mol.)
14,6 gr d'acide adipique (0,1 mol.)
0,003 gr de chlorure de zinc.

1) Estérification 4 h. 30 à 160-180°.

2) Chauffage sous vide de 2 mm à 220-240° pendant 3h.45.
On obtient une cire dure, marron foncé, ne se décolorant pas sensiblement au charbon actif.

$i_a = 49,51$

F = 55°

Essai III

12,81 gr de thiodiglycol (0,105 mol.)
14,6 gr d'acide adipique (0,1 mol.)

1) Estérification 5 h. à 180° sans catalyseur.

2) Chauffage sous vide de 2 mm, 3 h. à 220-230°.

Le produit obtenu est une cire plus claire que la précédente.

$i_a = 25,15$

F = 59°

Essai IV

Mêmes proportions que dans l'essai III.

1) Estérification 4 h. à 180°.

2) Chauffage sous vide de 2 mm à 210-230° pendant 8h.30.

Aspect identique à celui de l'essai III.

Après décoloration et précipitation à l'éther de la solution benzénique on obtient une poudre blanche.

$i_a = 18,28$ F = 59° S% trouvé : 13,5 calculé : 13,79

M = 3120

Essai V

13,420 gr de thiodiglycol (0,11 mol.)
14,6 gr d'acide adipique (0,1 mol.)

1) Estérification 4 h. 30 à 175-180°.

2) Chauffage sous vide de 2 mm à 210-220° pendant 27 h.

La masse de polyester est plus dure et plus foncée que précédemment.

Après décoloration et précipitation à l'éther de la solution benzénique, on obtient un produit pulvérulent de couleur crème.

$i_a = 11,77$ $F = 60^\circ$ $S \%$ trouvé : 13,73 calculé : 13,79
 $M = 4610$

Essai VI

26,84 gr de thiodiglycol (0,22 mol.)
29,2 gr d'acide adipique (0,2 mol.)

1) Estérification à 180° dans un ballon de Claisen muni d'une colonne Vigreux de 15 cm pour réduire au minimum les pertes de glycol .

a) après 7 h.: $i_a = 55,9$

b) on rajoute 5 gr de thiodiglycol et on poursuit le chauffage pendant 8 h.: $i_a = 26,5$

c) on rajoute encore 5 gr de thiodiglycol et on chauffe à nouveau pendant 7 h.: $i_a = 21,9$

2) On chauffe sous un vide de 2 mm à $200-230^\circ$ pendant 7 heures .

$i_a = 9,58$ $F = 53^\circ$

Après décoloration on obtient une cire légèrement jaunâtre .

$i_a = 4,57$ $F = 53^\circ$ $S \%$ trouvé : 13,63 calculé : 13,79
 $M = 1900$

De ces essais nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions .

1) Il est très difficile d'obtenir un polyadipate ayant un indice d'acide négligeable; l'essai VI montre que lorsque l'on augmente fortement la proportion de glycol au cours de l'estérification, l'indice d'acide est abaissé sans pour cela devenir nul, mais en revanche la masse moléculaire du polyester obtenu est très faible, les chaînes étant dégradées au fur et à mesure de leur formation par alcoololyse due à l'excès de glycol (19) .

2) Lorsque l'on accroît la durée de chauffage sous vide à température élevée, la masse moléculaire croît comme le montre l'essai V .

3) Le point de fusion d'un polyadipate de thiodiglycol est pratiquement indépendant de la valeur de sa masse moléculaire .

Propriétés des polyadipates de thiodiglycol .

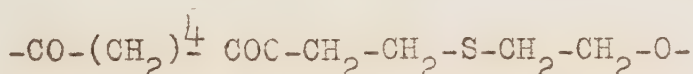
Ces polyesters se présentent sous forme de cires microcristallines, dures et cassantes de couleur blanche ou légèrement jaunâtre .

Leur point de fusion est net, toutefois il faut remar-

quer que l'on peut observer deux points de fusion différents, séparés par un intervalle de plusieurs degrés, selon la manière dont on opère .

Supposons que l'on place sur un bloc Maquenne froid quelques parcelles de polyadipate, en élevant progressivement la température, on observera un point de fusion net à 60° par exemple (a) . Par contre si l'on projette sur le bloc à intervalles réguliers, tous les degrés par exemple à partir de 50°, une parcelle de polyadipate on n'observera rien jusqu'à 53° et les parcelles ainsi projetées entre 50 et 53° ne fondront qu'à 60°, mais à partir de 53° et jusqu'à 60° les parcelles mises en contact avec le bloc fondront immédiatement . Ce phénomène avait déjà été observé par CAROTHERS sur ses polyesters (16).

Les polyadipates de thiodiglycol sont solubles dans le benzène, le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique glacial; insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther . Les teneurs en soufre trouvées coïncident bien en général avec celle calculée pour l'élément structural suivant, qu'il est normal de leur attribuer .



L'extrémité des chaînes étant vraisemblablement terminée par un groupement OE ou COOH .

Sulfoxydes et sulfones de polyadipates de thiodiglycol.

Il nous a paru intéressant d'essayer de préparer les sulfoxydes et sulfones correspondant à un polyester de thiodiglycol, nous avons choisi pour cela le polyadipate . En effet on ne trouve pas mentionné dans la littérature, à part les disulfoxydes et les disulfones, de corps dont la molécule porte plusieurs fonctions sulfoxydes ou sulfones .

Nous sommes partis d'un polyadipate de masse moléculaire moyenne 3120, F = 59° S % trouvé : 13,50

calculé pour $-\text{CO}-(\text{CH}_2)^4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$: 13,79%,
soit environ 13 atomes de soufre en moyenne par molécule .

Nous avons suivi le même mode de préparation que celui déjà utilisé pour les esters, c'est-à-dire oxydation par l'eau oxygénée pour obtenir le polysulfoxyde et oxydation par le permanganate pour la polysulfone .

Le tableau de la page 50 donne les valeurs trouvées pour les points de fusion et les teneurs en soufre .

(a) c'est le point de fusion déterminé de cette manière que nous citerons dans ce chapitre .

Produits	S %		F°
	trouvé	calculé	
Polyadipate de thiodiglycol	13,50	13,79	59°
Polysulfoxyde	12,63	12,90	83°
Polysulfone	12,12	12,12	97°

Le polysulfoxyde est soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial; insoluble dans le benzène, l'acétone et l'éther .

La polysulfone est soluble dans l'acétone et l'acide acétique glacial, légèrement soluble dans l'alcool à chaud ; insoluble dans le benzène et l'éther .

Il n'a pas été possible de déterminer par cryoscopie la masse moléculaire du polysulfoxyde et de la polysulfone obtenus, par suite de leur insolubilité dans la naphthaline et de leur trop faible solubilité dans les autres solvants utilisés en cryoscopie .

Néanmoins, si l'on s'en tient à la constitution du polyadipate de thiodiglycol de départ, on voit qu'il s'agirait de molécules portant en moyenne 13 groupements sulfoxydes ou sulfones . En réalité ce nombre doit être inférieur par suite de l'action dégradante des agents oxydants sur les chaînes de polyester, bien que l'on ait opéré à froid .

En tout cas le dosage de soufre indiquerait que tous les atomes de soufre ont bien été oxydés .

Le passage du polyester de thiodiglycol au polysulfoxyde et à la polysulfone correspondants se traduit donc comme pour les esters par une élévation du point de fusion, mais en outre il s'accompagne d'un changement des caractères de solubilité .

POLYSUCCINATES DE THIODIGLYCOL .-

L'acide succinique utilisé a été préparé par hydrogénation du maléate de potasse en solution hydroalcoolique, en présence de nickel Raney . L'acide obtenu a été purifié par deux cristallisations successives dans l'eau . F = 186°

Essai I

20,25 gr de thiodiglycol (0,16 mol.)
15,7 gr d'acide succinique (0,13 mol.)

1) Estérification 7 heures à 160-180° .

Au bout de ce temps on a un produit visqueux presque incolore ne cristallisant pas par refroidissement . $i_a = 36,2$.

2) Chauffage à 200-230° sous 2 mm, pendant 7 heures .

Après décoloration on obtient une masse marron clair, cristallisant difficilement .

$i_a = 6,26$ $F = 44^\circ$ S % trouvé : 16,25

calculé pour $-\text{CO}-(\text{CH}_2)^2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$: 15,68

Essai II

12,5 gr de thiodiglycol (0,1 mol.)

9,5 gr d'acide succinique (0,08 mql.)

1) Estérification 4 heures à 180° .

2) Chauffage sous vide de 2 mm, 7 h. à 210-230° .

On obtient après décoloration un produit identique au précédent au point de vue aspect et cristallisant difficilement.

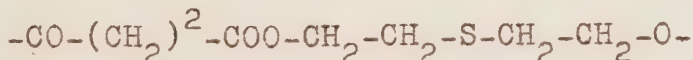
$i_a = 4,2$ $F = 44^\circ$ S % trouvé : 16,51 calculé : 15,68

$M = 2150$

Propriétés des polysuccinates de thiodiglycol .

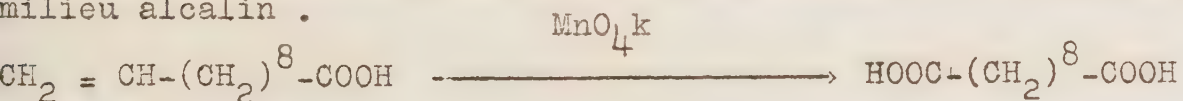
Ces polyesters présentent une certaine analogie avec les polyadipates, comme eux ils présentent deux points de fusion distincts, mais moins élevés que ceux des polyadipates . Leur cristallisation est également plus longue et demande plusieurs heures . D'autre part s'il est plus aisé de les obtenir avec un faible indice d'acide, ils sont par contre plus fortement colorés même après traitement au charbon actif . Leur comportement vis à vis des solvants est le même que celui des polyadipates.

Il faut remarquer enfin que le dosage du soufre révèle un léger excès par rapport au pourcentage calculé pour l'enchaînement :



POLYSEBACATES DE THIODIGLYCOL .-

L'acide sébacique utilisé a été préparé par oxydation de l'acide undécylénique, au moyen de permanganate de potassium en milieu alcalin .



L'acide sébacique obtenu a été purifié par deux cristallisations successives dans l'eau . $F = 133-134^\circ$

Essai I

7 gr de thiodiglycol (0,057 mol.)

9,05 gr d'acide sébacique (0,043 mol.)

1) Estérification 7 h. à 180° .

2) Chauffage sous vide de 2 mm, 4 h. à 220-240° .

Après décoloration, on obtient une cire marron clair.

$i_a = 3,77$ $F = 76^\circ$ $M = 2030$ $S \%$ trouvé : 11,19 calculé: 11,11

Propriétés des polysébacates de thiodiglycol

Ce sont des cires colorées en marron clair, cristallisant facilement, à faible indice d'acide, se comportant comme les polyadipates à l'égard des solvants .

Ils ont encore un double point de fusion, mais les deux points sont très rapprochés (74 et 76°), et sensiblement plus élevés que pour les polyadipates . Leur teneur en soufre coïncide bien avec celle calculée pour l'élément structural .

POLYPHTHALATES DE THIODIGLYCOL .-

I/ Acide Orthophtalique

On utilise l'anhydride phtalique du commerce . $F = 130^\circ$.

Essai I

30,5 gr de thiodiglycol (0,225 mol.)

29,6 gr d'anhydride phtalique (0,2 mol.)

1) Estérification 7 h. à 180° .

Au cours de l'estérification il se sublime toujours un peu d'anhydride phtalique et la viscosité augmente au fur et à mesure que l'estérification progresse, on obtient finalement une masse transparente jaune d'or très visqueuse . $i_a = 51,5$.

2) Chauffage à 200-220° sous 2 mm pendant 5 h., il se sublime encore une certaine quantité d'anhydride phtalique au cours de cette opération .

Le produit devient très foncé et se décolore très peu par traitement au charbon actif, on a alors une masse très visqueuse ne cristallisant pas .

$i_a = 2,52$ $M = 2550$ $S \%$ trouvé : 14,9

calculé pour $-CO-(C_6H_4)-COO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-$: 12,69

Essai II

22,9 gr de thiodiglycol (0,19 mol.)

22,2 gr d'anhydride phtalique (0,15 mol.)

1) Estérification 7 h. à 160-180°

$i_a = 30,7$

2) Chauffage à 200-230° 7h. sous vide de 2 mm.

On obtient un produit d'aspect identique au précédent .

$i_a = 1,77$ $S \%$ trouvé : 15,12 calculé : 12,69 $M = 2095$

Propriétés des Polyorthophtalates de thiodiglycol

Ce sont des produits très visqueux, se fluidifiant plus ou moins sous l'action de la chaleur, ils sont transparents mais fortement colorés. Ils ne présentent aucune tendance à la cristallisation, ceci étant dû vraisemblablement au manque de symétrie de la chaîne obtenue, consécutif à la position ortho des deux groupements COCH sur le noyau benzénique. Ces polyphthalates sont solubles dans le benzène, le chloroforme et l'acétone ; insolubles dans l'alcool et l'éther.

L'indice d'acide est négligeable, mais le dosage de soufre donne un chiffre nettement supérieur à celui calculé.

II/ Acide Téréphtalique

L'acide téréphtalique a été préparé par oxydation de l'aldéhyde p-toluïque, par le permanganate en solution alcaline avec un rendement de 63,8 %.

L'acide a été purifié par estérification sous forme de téréphtalate d'éthyle, qui a été recristallisé dans l'alcool dilué. $F = 42^{\circ}$.

Le téréphtalate d'éthyle a été saponifié pour redonner l'acide téréphtalique pur.

1) Estérification directe

Le chauffage d'un mélange d'acide téréphtalique et de thiodiglycol sans catalyseur ne donne rien par suite de l'insolubilité de l'acide dans le thiodiglycol.

Un chauffage prolongé à 160° amène la décomposition du thiodiglycol, l'emploi d'un catalyseur acide est à éviter pour la même raison.

2) Action du téréphtalate d'éthyle sur le thiodiglycol en présence de sodium :

On ajoute à 0,3 gr de sodium dissout dans 18,3 gr de thiodiglycol, 22,2 gr de téréphtalate d'éthyle, et on élève progressivement la température jusqu'à 180° , l'alcool éthylique distille, mais le contenu du ballon devient rapidement infusible et a tendance à se décomposer lorsqu'on élève la température. Il n'a donc pas été possible de préparer le téréphtalate de thiodiglycol.

POLYTHIODIGLYCOLATE DE THIODIGLYCOL .-

L'acide thiodiglycolique utilisé a été préparé par action du sulfure de sodium sur le monochloracétate de sodium (20), le thiodiglycolate de sodium est décomposé par l'acide sulfurique dilué et l'acide thiodiglycolique purifié par recristallisation dans l'eau. $F = 129^{\circ}$.

Préparation du polyester.

18,21 gr de thiodiglycol (0,105 mol.)

15 gr d'acide thiodiglycolique (0,1 mol.)

1) Estérification 4 h. à 180° .

2) Chauffage sous vide de 3 mm, 4 h. à 200° .

On obtient un produit très visqueux, coloré en jaune, qui ne cristallise pas .

$i_a = 5,09$ S % trouvé : 26,61

calculé pour $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$: 27,11

Propriétés du polythiodiglycolate de thiodiglycol .

C'est un produit visqueux se fluidifiant à chaud, transparent mais coloré en jaune, il ne présente aucune tendance à la cristallisation, même après plusieurs mois .

Sa particularité réside dans son insolubilité dans la plupart des solvants courants .

En fait nous n'avons trouvé comme solvant que le dioxane .

L'insolubilité de ce polyester dans les solvants cryoscopiques habituels n'a pas permis de détermination de sa masse moléculaire . La teneur en soufre trouvée coïncide d'une manière assez exacte avec celle calculée pour l'élément structural.

POLYMALEATES DE THIODIGLYCOL .-

Nous avons utilisé l'anhydride maléïque commercial. F = 55°

Essai I

25,61 de thiodiglycol (0,21 mol.)

19,6 gr d'anhydride maléïque (0,2 mol.)

On chauffe à 185° pendant 5 heures, sous azote contenant des traces d'oxygène .

Le produit jaune clair dont la viscosité avait considérablement augmenté se prend brusquement en masse sous forme de gel ayant la consistance du caoutchouc, tout en restant légèrement collant .

Essai II

12,81 gr de thiodiglycol (0,105 mol.)

9,8 gr d'anhydride maléïque (0,1 mol.)

On chauffe à 185° sous courant d'azote débarassé des dernières traces d'oxygène pendant 9 h. 30 sans qu'il y ait prise en masse, une petite quantité d'anhydride maléïque se sublime au cours du chauffage . On a alors un produit visqueux jaune clair se fluidifiant sous l'action de la chaleur .

$i_a = 6,03$

Propriétés des Polymaléates de thiodiglycol

L'acide maléïque apporte outre ses deux fonctions acides une double liaison, on pouvait donc s'attendre à observer sur les polymaléates des propriétés différentes de celles des polyphthalates par exemple, notamment la possibilité d'obtenir outre des chaînes linéaires un réseau tridimensionnel, c'est ce que l'on a constaté effectivement .

Nous avons vu que l'estérification du thiodiglycol par l'anhydride maléïque, à l'abri de traces d'oxygène conduit à un produit visqueux, fusible, soluble dans le benzène et le chloroforme de couleur jaune clair ; à ce propos il faut noter que cette couleur apparaît instantanément par simple mélange du thiodiglycol et de l'anhydride maléïque fondu, alors que le mélange anhydride maléïque-diéthylèneglycol reste incolore .

Nous avons vu également que des traces d'oxygène au cours de l'estérification jouent le rôle de catalyseur vis à vis des doubles liaisons, et amènent la formation de ponts entre les chaînes qui rendent le produit infusible et insoluble.

Le même résultat peut être obtenu par addition au polyester non polymérisé, de petites quantités de peroxyde de benzoyle en solution dans le benzène, ou simplement par chauffage à 60° pendant un certain temps au contact de l'air.

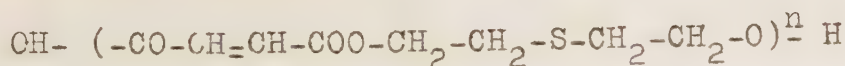
Dans tous les cas on obtient le même produit : matière jaune ayant la consistance du caoutchouc, ne durcissant pas même par chauffage prolongé à 60° en présence de peroxyde de benzoyle alors que dans les mêmes conditions le polymaléate de diéthylèneglycol donne une résine dure . Le polymère est infusible même au voisinage du point de décomposition .

Le comportement vis à vis des solvants est le suivant :

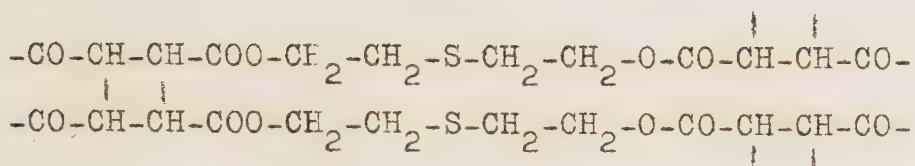
Chloroforme	:	très fort gonflement
Dichloréthane	:	-id-
Benzène	:	très léger gonflement
Acétone	:	-id-
Acétate d'éthyle	:	-id-

Le dosage du soufre sur le polymère a donné $S \% = 15,90$
calculé pour $-CO-CH=CH-COO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-$: 15,84 %

On peut donc admettre pour le polyester non polymérisé la structure linéaire suivante :



et pour le polymère une structure en réseau tridimensionnel :



Pour terminer nous résumerons dans le tableau de la page 57, les déterminations effectuées sur les polyesters de thiodiglycol que nous avons préparés .

Polyester de Thiodiglycol	Formule de l'unité structurale - R -	Teneur en Soufre %		Masse moléculaire moyenné (cryos- copie)	Indice d'acide	F°
		Trouvé	calculé pour-R-			
Polysuccinate	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	16,51	15,68	2150	4,2	44
Polyadipate	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	13,73	13,79	4610	11,77	60
Polysébacate	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	11,19	11,11	2030	3,77	76
Polyphthalate	$-\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	14,9	12,69	2550	2,52	
Polymaléate	$-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	15,9	15,84		6,03	
Polythiodi- glycolate	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	26,61	27,11		5,09	

CHAPITRE CINQUIEME

ETHER DIBENZYLIQUE DU THIODIGLYCOL

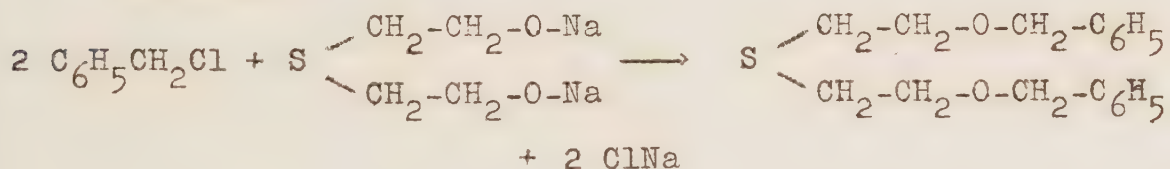
Les éthers du thiodiglycol et des principaux alcools aliphatiques ont été préparés et décrits par KRETOW (7), qui utilisait pour leur préparation l'action de l'ypérite sur l'alcool correspondant, en présence de poudre de zinc ; toutefois il n'a pas réussi par cette méthode à préparer l'éther dibenzyle, qui n'a pas été décrit jusqu'à ce jour .

Nous avons pour notre part essayé plusieurs méthodes pour la préparation de cet éther ce qui nous a permis d'en obtenir, sinon avec d'excellents rendements, du moins suffisamment pour le caractériser .

Nous allons examiner successivement les méthodes utilisées et les résultats qu'elles ont donnés .

1) Action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé du thiodiglycol.

Principe :



Opération :

Nous avons essayé différents modes opératoires, celui ayant donné les meilleurs résultats a été le suivant :

On dissout 11,5 gr de sodium (0,5 mol.) dans 200 cm³ de méthanol sec, puis on ajoute 30,5 gr de thiodiglycol (0,25 mol.), on abandonne une nuit . Le lendemain on ajoute un litre de benzène sec, on entraîne ensuite le méthanol sous forme de mélange azéotropique méthanol-benzène .

Le thiodiglycolate de sodium se présente finalement sous forme d'un solide blanc en suspension dans le benzène .

On ajoute à cette suspension du dérivé sodé, sous agitation et en refroidissant : 91 gr de chlorure de benzyle (théorie:63,25 gr) . On chauffe ensuite 5 heures à reflux, puis on

lave à l'eau . Le benzène est chassé et on rectifie le produit restant sous vide .

On recueille deux fractions principales :

$$E_2 = 160-165^\circ \quad (31 \text{ gr})$$

$$E_2 = 200-210^\circ \quad (25 \text{ gr})$$

Des dosages de soufre indiquent que la première fraction correspond à l'éther monobenzyle et la seconde à l'éther dibenzyle du thiodiglycol .

L'ensemble de ces deux fractions (0,142 mol. de monoéther et 0,083 de diéther) correspond à un rendement de 90 % par rapport au thiodiglycol .

Ces deux fractions sont rectifiées soigneusement avant de déterminer leurs constantes .

Ether monobenzyle .

Après trois rectifications successives on prend comme coeur $E_2 = 163^\circ$

$$n_D^{25} = 1,5542 \quad d_4^{25} = 1,1082 \quad S \% \text{ trouvé : } 14,07 \quad \text{calculé : } 15,09$$

On n'a donc pas affaire à un produit parfaitement pur .

Ether dibenzyle .

On prend comme coeur la portion $E_2 = 210-212^\circ$

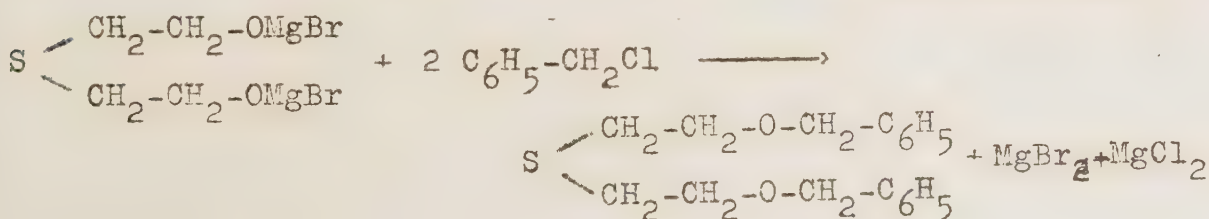
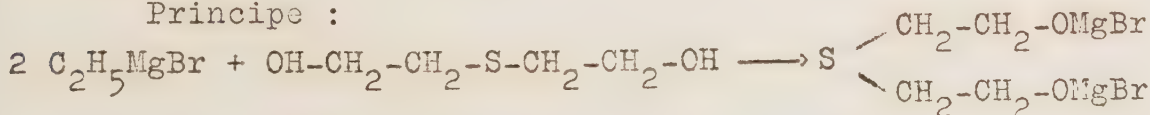
Le produit obtenu se présente sous la forme d'un liquide jaune clair, assez mobile, sans odeur .

$$n_D^{25} = 1,5598 \quad d_4^{25} = 1,0889 \quad S \% \text{ trouvé : } 10,86 \quad \text{calculé : } 10,59$$

Cette méthode nous a donc permis d'obtenir l'éther dibenzyle de thiodiglycol, mais avec un mauvais rendement, puisque malgré un excès de chlorure de benzyle mis en oeuvre, la proportion de monoéther formée a été prépondérante .

2) Action du chlorure de benzyle sur le magnésien du thiodiglycol .

Principe :



Opération :

On ajoute le thiodiglycol à la solution étherée de bromure d'éthylmagnésium, puis on chauffe 4 heures à reflux au bain-marie et on abandonne une nuit .

Le magnésien du thiodiglycol est un solide gris, insoluble dans l'éther .

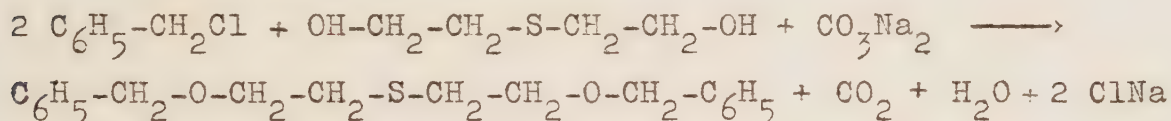
Le chlorure de benzyle est ajouté peu à peu, puis on chauffe 4 heures à reflux .

On lave à l'eau et on chasse l'éther, le résidu est constitué en grande partie par du chlorure de benzyle qui n'a pas réagi et par du dibenzyle ; il reste à peine quelques traces de produit pouvant être l'éther benzylique du thiodiglycol .

Une deuxième opération effectuée en remplaçant l'éther par le benzène au moment de l'addition du chlorure de benzyle, afin d'élever la température de réaction, n'a pas donné de meilleurs résultats, on recueille à peu près uniquement le chlorure de benzyle qui n'a pas réagi .

3) Action du chlorure de benzyle sur le thiodiglycol en présence de carbonate de soude ou de potasse caustique .

Principe : .



Opération :

a) On place dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, 30,5 gr de thiodiglycol (0,25 mol.), 63,5 gr de chlorure de benzyle (0,5 mol.) et 30 gr de carbonate de soude . On chauffe au bain d'huile, la réaction démarre à 110° avec dégagement de vapeur d'eau et de CO₂, on chauffe 3 heures à 120° puis on lave à l'eau en présence de benzène . Le benzène chassé on rectifie sous vide de 4 mm, il passe au début vers 125-130° un produit cristallisé (dibenzyle), puis la température monte régulièrement jusqu'à 240° sans palier, un produit visqueux jaune distille, mais plus de la moitié du contenu du ballon de distillation reste comme résidu .

b) On place dans un ballon de 100 cc : 15,25 gr de thiodiglycol, 32 gr de chlorure de benzyle et 16 gr de potasse solide . On place le ballon bouché, 12 heures à l'étuve à 45° . Au bout de ce temps le contenu du ballon est traité comme précédemment, à la distillation on observe le même résultat c'est-à-dire l'absence de palier et l'existence d'un important résidu.

Si on reprend la même opération en remplaçant, le thiodiglycol par le diéthylèneglycol on obtient facilement l'éther

dibenzylque de ce glycol avec un rendement de 50 %, nous donnerons ici ses constantes car nous ne l'avons pas trouvé décrit dans la littérature .

$$E_3 = 198^\circ \quad n_D^{25} = 1,5340 \quad d_4^{25} = 1,0624$$

C % trouvé : 75,15 calculé : 75,53

H % trouvé : 7,85 calculé : 7,69

Il n'a pas été possible de séparer et d'identifier les produits formés dans le cas du thiodiglycol mais il est probable qu'outre la réaction prévue (formation d'éthers benzyliques) il y a fixation du chlorure de benzyle sur l'atome de soufre, ce qui conduit à la formation d'un mélange de produits mal définis.

CHAPITRE SIXIEME

REFRACTION ATOMIQUE DU SOUFRE

Les données que l'on rencontre dans la littérature au sujet de la réfraction atomique du soufre sont peu abondantes et fragmentaires ; de plus les chiffres indiqués par différents auteurs pour l'incrément du soufre, relatif à une même fonction sont en général assez peu concordants .

Nous avons profité de l'étude faite sur un certain nombre de composés sulfurés où le soufre a une fonction thioéther, pour déterminer expérimentalement la valeur de l'incrément du soufre pour cette fonction .

En fait de travaux antérieurs sur ce point nous n'avons trouvé que peu de choses . Signalons les valeurs données par EISENLOHR (21) pour l'incrément du soufre dans le cas du sulfure d'éthyle : 8,00, et du sulfure d'isoamyle : 7,74 .

Nous avons calculé nous-mêmes, à partir de valeurs données dans la littérature (22) pour l'indice de réfraction et la densité du sulfure d'éthyle l'incrément correspondant, et trouvé : 7,80 .

Quelques temps après la fin de ce travail nous avons relevé dans un mémoire récent sur la réfraction atomique du soufre (23), la valeur de 8,00 pour l'incrément du soufre dans le cas d'un soufre de sulfure d'alcyle .

Nous allons comparer ces chiffres à ceux que nous avons trouvés dans le cas du thiodiglycol et de ses esters .

PARTIE EXPERIMENTALE .-

Le thiodiglycol et ses esters utilisés pour ces déterminations ont été purifiés très soigneusement par plusieurs distillations successives, jusqu'à indice de réfraction constant .

Nous avons déterminé d'une part l'indice de réfraction à 25° pour la raie D du sodium au réfractomètre de FERRY, et d'autre part la densité à 25° par rapport à l'eau à 4°, au moyen d'un pycnomètre .

CALCULS .-

L'incrément du soufre a été déterminé par différence en-

tre la réfraction moléculaire totale calculée par la formule :

$$R M = \frac{(n_D^{25})^2 - 1}{(n_D^{25})^2 + 2} \times \frac{M}{d_4^{25}}$$

et la réfraction moléculaire partielle, calculée en additionnant les incréments des différents éléments autres que le soufre qui entrent dans la molécule .

Nous avons pris comme incrément de C : 2,418, de H : 1,100 de O carbonyle : 2,211 et de O éther-oxyde : 1,643 .

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau ci-dessous .

Corps	n_D^{25}	d_4^{25}	RM totale	RM part.	Incrément trouvé
Thiodiglycol	1,5191	1,1770	31,46	23,72	7,74
Diacétate de thiodiglycol	1,4673	1,1366	50,32	42,45	7,87
Dipropionate de thiodiglycol	1,4648	1,0874	59,46	51,68	7,78
Dicaproate de thiodiglycol	1,4620	1,0019	87,26	79,39	7,87
Diéнанthane de thiodiglycol	1,4615	0,9857	96,41	88,63	7,78

Nous voyons, d'après les résultats obtenus, que la réfraction atomique du soufre dans le cas d'un thioéther oscille entre 7,74 et 7,87; il semble dans ces conditions que la valeur moyenne de 7,8 soit plus indiquée que celle de 8,00 proposée par d'autres auteurs .

CHAPITRE SEPTIEME

ETUDE DES DIESTERS DU THIODIGLYCOL ET DES MONOACIDES ALIPHATIQUES SATURES EN TANT QUE PLASTIFIANTS DU CHLORURE DE POLYVINYLE .

Certains hauts polymères ne possèdent pas en eux-même une plasticité ou une élasticité suffisante pour pouvoir être utilisés tels quels dans toutes leurs applications, il faut leur adjoindre ce que l'on appelle un "plastifiant" ; ceci est notamment le cas du chlorure de polyvinyle, lorsque l'on a en vue la fabrication des masses souples .

Un plastifiant ou encore un amollient, terme préconisé par HOUWINK (24) qui le juge préférable, sera par définition un corps qui ajouté à un polymère provoquera un relâchement des liaisons entre les chaînes de ce polymère, permettra leur glissement les unes par rapport aux autres et contribuera ainsi par cette action à donner à la matière une souplesse et une élasticité plus grande .

Le mécanisme de l'action d'un plastifiant varie d'un polymère à un autre et est encore très discuté . Dans le cas du chlorure de polyvinyle on admet généralement la possibilité d'échanges polaires entre les molécules du plastifiant et celles du polymère (24), le fait que les meilleurs plastifiants connus du chlorure de polyvinyle sont des substances polaires, ayant une forte action gélatinisante sur la résine, tend à confirmer cette hypothèse .

De ceci il résulte qu'il n'existe pas de théorie qui permette de prévoir à priori si un corps sera un bon plastifiant, dans ce domaine seule l'expérience permet de juger . Il existe toutefois quelques règles établies expérimentalement qui permettent de prévoir dans une certaine mesure le comportement d'une substance en tant que plastifiant, d'après sa structure chimique .

Dans le cas d'un plastifiant, pour chlorure de polyvinyle on sait par exemple que la forme de la molécule, comme sa concentration en groupes polaires ont une influence sur son activité . C'est ainsi que la résistance au froid est meilleure pour les esters aliphatiques à chaîne droite, par contre les chaînes ramifiées augmentent les propriétés diélectriques (25) ; la présence de groupes fortement polaires favorise la

compatibilité, ce qui fait que les esters d'éthers sont supérieurs aux esters simples . Enfin la compatibilité des esters d'acides gras saturés diminue rapidement avec l'accroissement de la chaîne (26) .

Par ailleurs la viscosité du plastifiant influe sur la tenue au froid et sur les propriétés diélectriques des masses plastifiées (27) .

D'après ces connaissances il nous a paru que les diesters du thiodiglycol et des monoacides aliphatiques saturés possédaient certaines propriétés susceptibles d'en faire des plastifiants intéressants pour l'obtention de masses souples de chlorure de polyvinyle, nous avons donc décidé d'étudier leur application à cet usage .

Nous allons tout d'abord examiner les qualités que, outre son efficacité, on s'accorde généralement à réclamer d'un bon plastifiant dans le cas qui nous intéresse, et nous verrons ensuite dans quelle mesure les esters du thiodiglycol y satisfont .

Ces qualités sont :

1) Etre un bon gélifiant du chlorure de polyvinyle et ne pas se séparer du gel obtenu après un temps plus ou moins long, ce qui dans la pratique correspond à des exsudations ou à des efflorescences .

2) Etre stable dans les conditions de préparation et d'utilisation des masses plastifiées .

3) Avoir une solubilité dans l'eau aussi faible que possible et résister à l'action chimique de l'eau .

4) Etre incolore ou très peu coloré .

5) Etre inodore ou avoir une odeur très faible non désagréable, ne pas être toxique .

6) Etre très peu volatil .

7) Assurer une bonne tenue des masses plastifiées dans un grand intervalle de température .

8) Ne pas abaisser dans de trop grandes proportions les propriétés diélectriques du chlorure de polyvinyle .

9) Ne pas être d'un coût trop élevé .

Un plastifiant qui posséderait au plus haut degré toutes ces qualités serait certainement le plastifiant idéal, malheureusement, il n'y a guère d'exemples où toutes se rencontrent réunies en une même substance . Dans la pratique, il faut se contenter de compromis, car la plupart du temps une ou plusieurs de ces qualités font défaut, c'est la raison pour laquelle on est souvent conduit à utiliser des mélanges de plastifiants . Il existe cependant quelques rares plastifiants qui

possèdent toutes ces qualités, à des taux différents bien entendu, sans toutefois qu'aucune d'elles soit par trop médiocre, c'est le cas en particulier du phtalate de dioctyle qui a pris une grande extension en Amérique mais qui est peu développé chez nous, faute de sources abordables d'alcool octylique .

Le phtalate de dioctyle sera donc un plastifiant de choix toutes les fois que l'on désirera obtenir une masse plastique ayant de bonnes propriétés moyennes sans présenter de défauts graves . Dans le cas où l'on désire que prédomine telle ou telle qualité, par exemple une très bonne résistance au froid ou des propriétés diélectriques élevées, on fera appel à des plastifiants qui n'ont peut être pas toutes les qualités que nous venons d'énumérer mais qui possèdent celle recherchée à un très haut degré .

Nous allons voir maintenant dans quelle mesure les diesters de thiodiglycol satisfont aux qualités que nous réclamions plus haut . Outre les diesters nouveaux décrits au chapitre troisième nous avons utilisé pour cette étude d'autres esters déjà connus (6) tels que le diacétate, le dipropionate et le dibutyrate de thiodiglycol qui ont été préparés à cet effet .

Nous disposons donc de tous les diesters du thiodiglycol du diacétate au dilaurate, excepté le divalérate, nous avons également utilisé à titre de comparaison l'éther dibenzyle du thiodiglycol, le diacétate et le dipropionate de diéthylèneglycol, et le phtalate de butyle .

Les constantes physiques des plastifiants essayés sont données dans le tableau de la page 67 .

Le chlorure de polyvinyle qui a servi à nos essais était du "Gobinyle C" d'un poids moléculaire moyen .

1) POUVOIR GELIFIANT ET STABILITE DU GEL OBTENU .

Le pouvoir gélifiant d'un plastifiant vis à vis du chlorure de polyvinyle est certainement un des facteurs les plus importants pour son appréciation, vient ensuite la stabilité du gel obtenu . La méthode la plus couramment utilisée pour cette détermination et aussi la plus sûre, consiste à réaliser un mélange de chlorure de polyvinyle et du plastifiant à étudier, et d'en observer ensuite l'aspect et son évolution dans le temps . Il existe deux méthodes pour réaliser un tel mélange . Lorsqu'on dispose de quantités suffisantes de plastifiant on peut opérer au laminoir-mélangeur, toutefois lorsque l'on ne dispose que de peu de produit comme c'était notre cas, on peut réaliser une solution de chlorure de polyvinyle et de plastifiant dans un solvant approprié et ensuite évaporer le collodion de façon à obtenir un film de chlorure de polyvinyle plastifié .

Préparation des films .

Nous allons résumer la technique qui nous a permis

Plastifiants	F°	L°	Pression mm	n_D^{25}	d_4^{25}
Diacétate de thiodiglycol		156,5	17	1,4673	1,1366
Dipropionate de thiodiglycol	-23	158	8	1,4648	1,0874
Dibutyrate de thiodiglycol	-28	172	8	1,4627	1,0491
Dicaproate de thiodiglycol	6,2	187	4	1,4620	1,0019
Dioenanthate de thiodiglycol	7,5	179	2	1,4615	0,9857
Dicaprylate de thiodiglycol	27,2	214-15	2		
Dipélargonate de thiodiglycol	28,6	225-27	2		
Dicaprate de thiodiglycol	41,5	243-46	2		
Diundécylate de thiodiglycol	45,3	255-56	2		
Dilaurate de thiodiglycol	54,7	268-70	2		
Ether dibenzyle d thiodiglycol		210-12	2	1,5598	1,0889
Diacétate de diéthylèneglycol		135,5	17	1,4272	1,1076
Dipropionate de diéthylèneglycol		126	4	1,429	1,056
Phthalate de butyle	-35	182	5	1,490	1,043

d'obtenir ces films .

On pèse à la balance de précision, dans un ballon à fond plat de 100 cc :

1,5 gr de chlorure de polyvinyle tamisé.
0,6 gr de plastifiant à étudier .

On ajoute ensuite 30 cc d'un mélange à volumes égaux de sulfure de carbone et d'acétone . On abandonne quelques heures, en agitant de temps à autre pour homogénéiser . Le collodion obtenu est ensuite coulé dans une cuve circulaire, peu profonde dont le fond est constitué par une glace parfaitement plane .

On place sur la cuve une plaque de verre ne laissant entre elle et le rebord qu'un faible espace, de cette façon, l'évaporation n'est pas trop rapide et se fait en atmosphère de solvant, ce qui évite un louchissement et un arrachement du film des parois de la cuve . Lorsque tout le solvant est évaporé ce qui peut demander une journée, le film est détaché de son support et placé deux heures à l'étuve à 60° pour enlever les dernières traces de solvant .

On arrive par cette méthode à obtenir des films ayant une teneur bien déterminée en plastifiant qu'il est facile de comparer entre eux, alors qu'au laminoir il se produit des pertes en plastifiant qu'il est difficile de chiffrer ; par contre les films n'ont pas une épaisseur constante, l'épaisseur au centre étant légèrement plus faible que sur les bords .

Tous les films que nous avons utilisés pour les différents essais de plastifiants ont été préparés comme il vient d'être dit, toujours avec la même proportion de plastifiant soit 28,57 %, leur épaisseur moyenne était de 0,15 à 0,17 mm.

Aspect des films préparés :

Les films obtenus avec les différents plastifiants ont été examinés immédiatement après leur préparation, du point de vue de leur transparence, de leur couleur et de leur flexibilité ; nous avons également recherché s'il n'y avait pas trace de globules d'huile ou de taches nuageuses, signifiant une exsudation ou une efflorescence du plastifiant . Ces observations ont été poursuivies pendant plusieurs mois, le film étant maintenu à la température ambiante . A la suite de cela les plastifiants ont été classés en trois groupes selon le comportement des films qu'ils ont servis à préparer .

Groupe I

Le film immédiatement après sa préparation est parfaitement transparent et incolore, il jouit d'une excellente flexibilité et ne présente aucune trace d'exsudation ou d'efflorescence . On n'observe aucune modification après six mois, si ce n'est une diminution de la flexibilité pour les films plastifiés avec les produits les plus volatils .

Groupe II

Le film fraîchement préparé a les mêmes propriétés que celui du groupe I, mais après quelques jours on observe l'apparition d'efflorescences en même temps que l'on note une diminution de la flexibilité .

Groupe III

Le film immédiatement après sa préparation est opaque, présente une efflorescence très marquée du plastifiant et est cassant .

La répartition est finalement la suivante :

Groupe I

Diacétate, dipropionate, dibutyrate, dicaproate, dioenanthate de thiodiglycol ; éther dibenzylque du thiodiglycol, dipropionate de diéthylèneglycol, phtalate de butyle .

Groupe II

Dicaprylate et dipélargonate de thiodiglycol .

Groupe III

Dicaprâte, diundécylate et dilaurate de thiodiglycol .

D'après ces résultats on constate comme l'on pouvait s'y attendre que la compatibilité des diesters du thiodiglycol avec le chlorure de polyvinyle, diminue lorsque la masse moléculaire de l'acide croit .

On peut donc dire que jusqu'au dicaprylate les diesters du thiodiglycol sont de bons gélatinisants du chlorure de polyvinyle, le dicaprylate et le dipélargonate ont encore un pouvoir gélatinisant appréciable mais le gel obtenu n'est pas stable, les esters supérieurs n'ont pratiquement plus d'action gélatinisante .

Il ne faudrait pas néanmoins conclure que le dicaprylate et le dipélargonate sont absolument impropres à la plastification du chlorure de polyvinyle, en effet ils peuvent être employés avec succès sous forme de mélange, par exemple le mélange constitué par une partie en poids de dipélargonate, une partie de dicaprylate et deux parties de dioenanthate se classe du point de vue effet plastifiant dans le groupe I .

La méthode que nous venons d'utiliser est sûre mais relativement longue, DELORME & BLUMA (28) ont proposé une méthode plus rapide pour apprécier à la fois l'activité d'un plastifiant vis à vis du chlorure de polyvinyle et la stabilité des gels obtenus . Cette méthode est basée sur les déterminations viscosimétriques de dispersions de chlorure de polyvinyle à 1,5 % dans le plastifiant étudié, à différentes températures . Nous renvoyons à ces auteurs pour l'énumération des considérations sur lesquelles repose leur méthode, disons simplement

qu'elle est fondée sur l'analogie qui existe, comme l'a démontré HOUWINK (29), entre les phénomènes de viscosité et de plasticité .

Mode opératoire .

On met en contact 1,5 partie en poids de chlorure de polyvinyle avec 98,5 parties en poids du plastifiant à étudier, on prend ensuite les viscosités spécifiques à des températures croissantes, par exemple 15°, 35°, 56°, 78°, 100° et 115°, au moyen d'un viscosimètre Baumé . Il est possible ainsi de déterminer vers quelle température s'amorce la dissolution du polymère et comment elle évolue en fonction de la température . On porte ensuite la dispersion à 130° pour achever la dissolution au cas où elle n'aurait pas été complète; rappelons à ce sujet que la quantité de chlorure de polyvinyle dissoute dans un solvant ou un plastifiant ne dépend pratiquement que de la température de contact et est peu influencée par la durée de contact, ceci est d'autant plus exact que la solution est plus diluée .

On prend ensuite les viscosités spécifiques en descendant l'échelle des températures . Les valeurs de la viscosité spécifique en fonction de la température sont portées sur un graphique .

Nous avons essayé cette méthode sur un certain nombre de nos plastifiants et obtenu les courbes de la figure 21 .

Les courbes obtenues pour les températures croissantes montrent que les diesters du thiodiglycol dissolvent le chlorure de polyvinyle à des températures d'autant plus basses que leur masse moléculaire est moins élevée, on voit que le diacétate et le dibutyrate donnent des solutions vraies à partir de 115°, en effet, l'expérience nous a montré que pour le chlorure de polyvinyle utilisé, à 1,5 %, la viscosité spécifique des solutions vraies était voisine de 1 .

Dans le cas du dioenanthate au contraire, à 115° l'action gélifiante est négligeable; ce n'est qu'après chauffage à 130° que la viscosité spécifique devient voisine de 1 .

Ceci ne doit pas nous faire conclure que le dioenanthate est un moins bon plastifiant que le diacétate ou le dibutyrate . D'après LEILLICH (27) la notion courante de pouvoir gélifiant ou gélatinisant souvent donné comme critérium de la valeur d'un plastifiant, englobe à la fois deux données indépendantes, solvatation d'une part et viscosité de l'autre . C'est ainsi que la température de travail sera conditionnée par les phénomènes de solvatation, qui eux-mêmes sont réglés par la vitesse de diffusion avec laquelle le plastifiant se répand aux places assignées par les échanges polaires, cette vitesse de diffusion dépend de la structure moléculaire du plastifiant ;

au contraire la valeur d'un plastifiant, le fait d'obtenir une feuille souple par exemple, est surtout fonction de la viscosité du plastifiant .

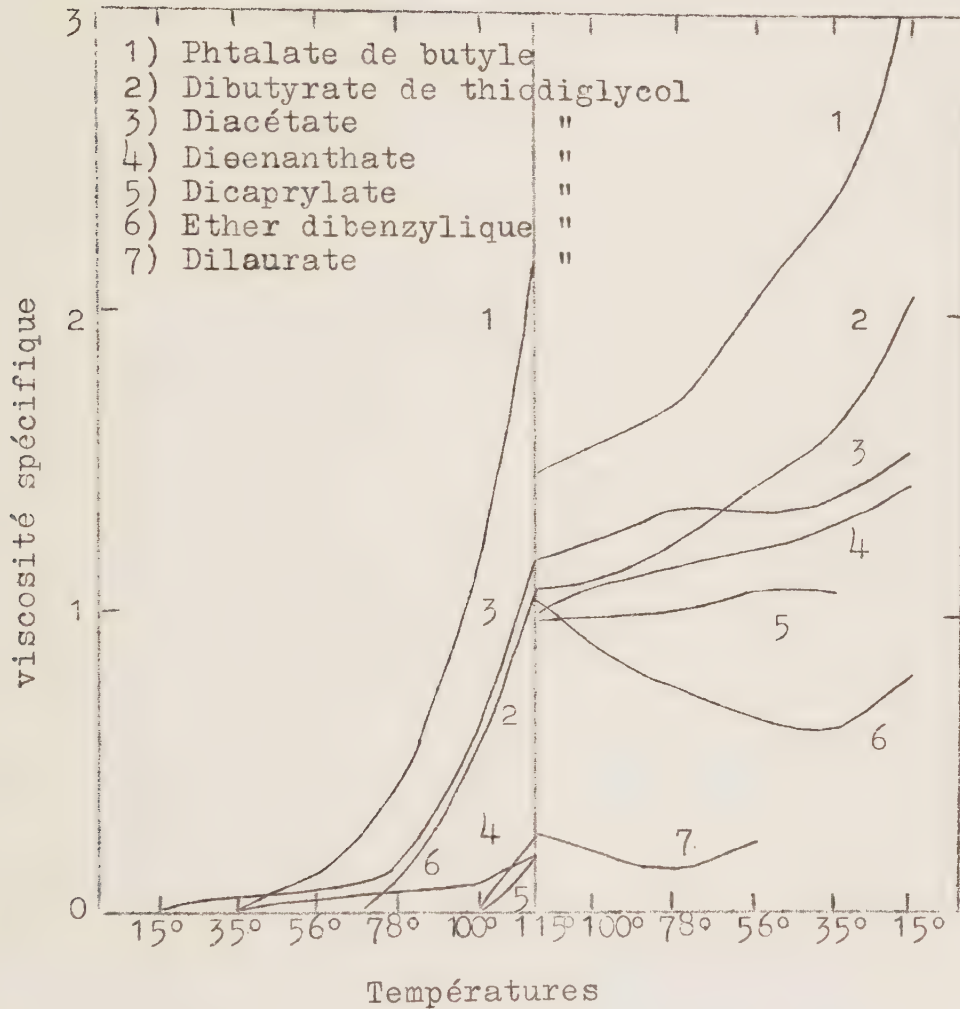


Fig. 21

D'après DELORME & BLUM, si la courbe obtenue pour les températures décroissantes est montante sans cassure, il y a gélification régulière sans exsudation, une cassure de la courbe traduisant une chute de la viscosité spécifique tend à montrer qu'il y a eu séparation d'une partie du plastifiant, et que l'on se trouve en présence de deux phases .

On voit sur la figure 21, que les courbes correspondant au diacétate, au dibutyrate et au dioenanthate, montent régulièrement sans cassure, de plus les valeurs de la viscosité spécifique correspondant à chaque température sont de beaucoup

inférieures à celles obtenues pour le phtalate de butyle . Ces courbes permettent de déterminer si un corps est solvant ou non du chlorure de polyvinyle, on voit par exemple que le dilaurate n'est pas solvant, elles donnent des indications sur la température minimum de travail à observer dans chaque cas, ce qui est important car de là dépendent les propriétés mécaniques des masses plastifiées (30) . Il nous paraît toutefois impossible dans le cas qui nous intéresse, d'en tirer des conclusions concernant les éventualités d'exsudation, en effet la courbe relative au dicaprylate de thiodiglycol ne présente pas de cassure, alors que nous avons observé des efflorescences sur les films plastifiés avec cet ester ; au contraire la courbe représentative pour l'éther dibenzylrique du thiodiglycol est constamment décroissante de 115° à 35° et cependant nous n'avons pas remarqué d'exsudation sur le film plastifié par ce produit .

A notre avis, la méthode est intéressante en ce qu'elle donne des indications immédiates sur le pouvoir solvant d'un corps vis à vis du chlorure de polyvinyle, elle ne saurait toutefois dispenser de l'essai de mélange comme nous l'avons pratiqué, surtout lorsqu'il s'agit d'étudier une série de corps homologues comme c'était notre cas .

Les résultats que nous avons obtenus dans cette première partie sont encourageants ils nous ont montré que jusqu'au dicaprylate, les diesters de thiodiglycol sont parfaitement compatibles avec le chlorure de polyvinyle . Nous allons maintenant voir s'ils remplissent les autres conditions nécessaires pour en faire de bons plastifiants .

2) STABILITE DANS LES CONDITIONS DE PREPARATION ET D'UTILISATION DES MELANGES CHLORURE DE POLYVINYLE-PLASTIFIANT .

On utilise couramment des températures de 140° pour la préparation des masses plastifiées, il ne faut donc pas qu'à cette température il y ait décomposition du plastifiant et que les produits en résultant soient susceptibles de déstabiliser le chlorure de polyvinyle .

Nous avons vu lors de l'étude des diesters du thiodiglycol qu'ils pouvaient supporter des températures élevées sans décomposition .

D'autre part, ils peuvent être préparés avec des indices d'acide négligeables, ou même nuls; leur seule faiblesse réside dans la présence de la fonction ester qui est sensible à l'action des alcalis et des acides, alors que le chlorure de polyvinyle ne l'est pas, mais c'est là un défaut commun à tous les plastifiants du groupe des esters ; nous verrons par ailleurs qu'ils résistent remarquablement à l'action hydrolysante de l'eau .

3) SOLUBILITE DANS L'EAU ET RESISTANCE A L'HYDROLYSE .

Nous avons déjà eu l'occasion de voir, au cours de ce travail dans le chapitre premier, à propos des solubilités dans l'eau des diacétates de thiodiglycol et de diéthylèneglycol, que la présence de l'atome de soufre diminuait fortement cette solubilité .

On trouvera, dans le tableau ci-dessous, les valeurs de la solubilité dans l'eau de quelques esters du thiodiglycol, et à titre de comparaison de quelques esters correspondants du diéthylèneglycol .

Il arrive souvent que des objets en chlorure de polyvinyle plastifié soient mis en contact avec l'eau et il est important que le plastifiant ne soit pas éliminé par dissolution où à la longue par hydrolyse, ce qui dans les deux cas rend l'objet cassant .

Plastifiant	Solubilité dans l'eau
Diacétate de thiodiglycol	2,21 %
Diacétate de diéthylèneglycol	soluble ttes proportions
Dipropionate de thiodiglycol	0,21 %
Dipropionate de diéthylèneglycol	3,76 %
Dicaproate de thiodiglycol	insoluble (a)
Dioenanthate de thiodiglycol	insoluble (a)
Ether dibenzylrique du thiodiglycol	insoluble (a)
Phtalate de butyle	0,013 %

(a) solubilité inférieure à 0,00015 %

La résistance à l'hydrolyse, qui par ailleurs dépend de la solubilité dans l'eau, a été mesurée de la façon suivante :

On chauffe 2 gr environ de chaque ester avec 60 cc d'eau distillée, pendant 26 heures à reflux . Au bout de ce temps l'acidité libre est titrée par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine . Les résultats sont exprimés en pour cent d'ester hydrolysé .

Ester	% d'ester hydrolysé après 26 heures .
Dipropionate de thiodiglycol	33,04
Dipropionate de diéthylèneglycol	69,6
Dioenanthate de thiodiglycol	0,06
Phtalate de butyle	1,34

On voit que la résistance à l'hydrolyse est bien meilleure pour les esters du thiodiglycol, que pour ceux du diéthylèneglycol par exemple, cette résistance augmente en même temps que la masse moléculaire croît et que la solubilité diminue ; la valeur trouvée pour le dioenanthate de thiodiglycol est excellente et le classe avant le phtalate de butyle .

4) COLORATION .

Les diesters du thiodiglycol sont, comme nous l'avons vu des liquides incolores jusqu'au dioenanthate, et à partir du dicaprylate des produits cristallisés blanc ; ils pourront donc être utilisés pour la fabrication de feuilles de chlorure de polyvinyle transparentes et incolores .

5) ODEUR ET TOXICITE .

Il est évidemment important qu'un plastifiant n'ait pas une odeur désagréable, et ne soit pas toxique, tant pour ceux qui travaillent la matière plastique que pour ceux qui l'utilisent . On aurait pu à cet égard avoir des craintes au sujet de dérivés du thiodiglycol, il n'en est heureusement rien .

Les premiers termes de la série des esters du thiodiglycol jusqu'au dioenanthate ont une légère odeur un peu fruitée, non désagréable, le dioenanthate lui-même et les homologues supérieurs, n'ont pratiquement pas d'odeur . Pas plus que le thiodiglycol lui-même, ses esters d'acides aliphatiques saturés ne sont toxiques .

6) VOLATILITE .

Le défaut d'un grand nombre de plastifiants qui par ailleurs seraient satisfaisants est leur trop grande volatilité, les objets en chlorure de polyvinyle plastifié par ces produits perdent après un temps plus ou moins long une fraction notable de leur plastifiant, ce qui diminue d'abord fortement leur souplesse, et ensuite les rend cassants .

On conçoit que ce soit là un défaut majeur, il est donc indispensable avant usage d'avoir une idée de la volatilité d'un plastifiant . Le point d'ébullition donne déjà une indication à ce sujet, surtout si l'on possède déjà un élément de comparaison, mais il est préférable d'effectuer des observations sur les mélanges chlorure de polyvinyle-plastifiant, par suite des phénomènes de rétention du plastifiant par la masse plastique, surtout pour les faibles concentrations .

Comme des essais à la température ordinaire seraient trop longs, on effectue des essais accélérés à température plus élevée .

Mode opératoire .

On utilise un film de chlorure de polyvinyle plastifié, préparé comme il a été indiqué et dont on connaît la teneur en plastifiant, en l'occurrence cette teneur était de 28,57 % . Le film est pesé et placé ensuite pendant dix jours dans une étuve ventilée, réglée à 60° . A sa sortie de l'étuve le film est pesé à nouveau, et de la perte de poids, on déduit le pourcentage du plastifiant total qui a disparu .

Les résultats obtenus ont été réunis dans un tableau .

Plastifiant	% de plastifiant total perdu après 10 jours à 60°
Diacétate de thiodiglycol	74,61
Dipropionate de thiodiglycol	72,51
Dibutyrate de thiodiglycol	54,15
Dicaproate de thiodiglycol	7,04
Dioenanthate de thiodiglycol	1,11
Dicaprylate de thiodiglycol	0,15
Ether dibenzylque du thiodiglycol	2,71
Phtalate de butyle	25,72

Il résulte de ceci que le diacétate, le dipropionate et le dibutyrate de thiodiglycol seront impropres à un grand nombre d'usages, par suite de leur volatilité trop élevée; c'est d'ailleurs ce que nous avons pu constater lors des essais de compatibilité, où après six mois, les films plastifiés par ces esters avaient perdu notablement de leur souplesse, comparés à ceux plastifiés au dioenanthate et au dicaproate . Par contre avec le dicaproate, le dioenanthate et le dicaprylate, on obtient des chiffres très satisfaisants, surtout si on les compare à ceux obtenus pour le phtalate de butyle .

D'après les essais effectués jusqu'à maintenant, nous voyons, que dans la série des diesters du thiodiglycol, les meilleurs plastifiants du chlorure de polyvinyle seraient le dicaproate et le dioenanthate, pour lesquels nous n'avons pas encore relevé de défauts graves .

7) TENUE DES MASSES PLASTIFIEES, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .

On a souvent reproché aux feuilles souples de chlorure de polyvinyle, surtout dans les débuts, leur mauvaise tenue au froid .

Aux basses températures ces feuilles perdaient toute

souplesse et acquiéraient une rigidité, qui pour certains usages n'allait pas sans inconvénients .

C'était le cas notamment, lorsque on utilisait comme plastifiant le tricrésylphosphate ou le phtalate de butyle, pour remédier à cet inconvénient on était conduit, soit à augmenter la dose de plastifiant, ce qui donnait des produits évidemment plus souples aux basses températures, mais qui par contre devenait pâteux vers 40 ou 50° ; ou bien on utilisait des plastifiants plus légers, qui eux avaient l'inconvénient de s'éliminer à la longue, du fait de leur volatilité .

C'est LEILLICH (27) qui le premier a mis en évidence l'influence de la viscosité du plastifiant sur la tenue des masses de chlorure de polyvinyle plastifié en fonction de la température . A chaque température, la viscosité du mélange dépend de la viscosité du plastifiant; pour obtenir un mélange ayant une bonne tenue dans un grand intervalle de température, il faudra choisir un plastifiant dont la courbe de viscosité en fonction de la température soit aussi uniforme que possible .

On pourra donc se faire une idée de la valeur d'un plastifiant du point de vue de la résistance, à la fois au froid et à la chaleur, qu'il confère aux mélanges de chlorure de polyvinyle, par l'examen de sa courbe de viscosité .

Nous avons tracé les courbes de viscosité de quelques esters du thiodiglycol ainsi que celle du phtalate de butyle (fig. 22) .

On voit par exemple sur la figure 22 que la courbe du dioenanthate de thiodiglycol est nettement plus uniforme que celle du phtalate de butyle, puisque entre 15° et 115°, la viscosité du dioenanthate de thiodiglycol varie entre 3,35 et 26,1 centistokes, alors que celle du phtalate de butyle varie entre 3,07 et 39 centistokes .

Point de craquage .

Nous avons en outre pour caractériser la résistance au froid, déterminé le point de craquage des films plastifiés à 28,57 % au moyen de différents plastifiants .

L'épaisseur des films était 0,15 à 0,20 mm, mais comme il a déjà été remarqué, et comme nous avons pu le constater nous-mêmes, l'épaisseur n'a pas d'influence sur le point de craquage . Ce point de craquage est défini comme étant la température à laquelle le chlorure de polyvinyle plastifié perd brusquement toute souplesse et devient cassant comme du verre . Il se produit à ce moment un changement d'état dans la matière, comparable à la cristallisation d'un liquide .

Mode opératoire .

On découpe dans les films des bandes de 25 x 10 mm, ces

bandes sont éprouvées au moyen de l'appareil décrit par SELKER et ses collaborateurs (21) ; celui-ci se compose essentiellement d'une cuve calorifugée contenant de l'alcool refroidi par de la glace carbonique, un demi disque métallique plongeant dans la cuve supporte l'échantillon à éprouver, une manivelle permet de lui communiquer un mouvement de rotation .

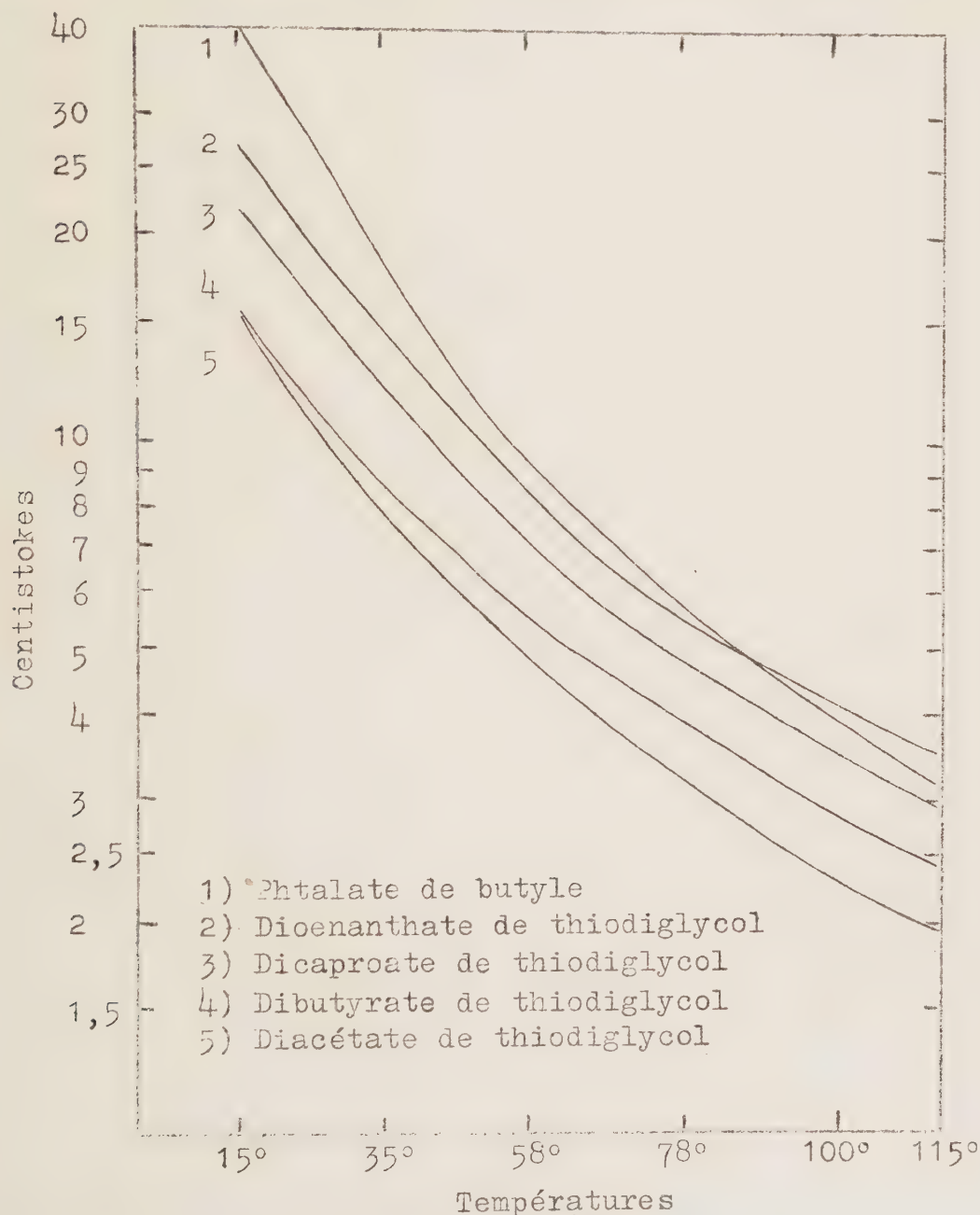


Fig. 22

Ce dispositif permet de refroidir l'échantillon à la température voulue, contrôlée par un thermomètre à toluène, et ensuite de le heurter violemment, ceci de façon presque instantanée, contre une lame de cuivre à bord arrondi, fixée sur

sur le rebord de la cuve et passant très près du disque, ce qui oblige l'échantillon à se plier à 90° . On note alors s'il y a cassure ou non.

On commence les essais à -70° , puis en remontant, tous les 10° d'abord, pour localiser le point de craquage; ceci fait, on reprend les essais degré par degré. On arrive ainsi à déterminer ce point de façon reproductible à $\pm 0,5^\circ$.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Plastifiants	Point de craquage
Dipropionate de thiodiglycol	- $47^\circ 5$
Dipropionate de diéthylèneglycol	- 48°
Dibutyrate de thiodiglycol	- 48°
Dicaproate de thiodiglycol	- $46^\circ 5$
Dioenanthate de thiodiglycol	- $51^\circ 5$
Dioenanthate de thiodiglycol 2 p	- $43^\circ 5$
Dicaprylate de thiodiglycol 1 p	
Dipélargonate de thiodiglycol 1 p	
Ether dibenzylique du thiodiglycol	- 30°
Phtalate de butyle	- $14^\circ 5$

On constate que les diesters du thiodiglycol permettent d'obtenir des points de craquage bien inférieurs à ceux obtenus avec le phtalate de butyle; on voit également qu'il n'y a pas à ce point de vue de différence entre les esters du thiodiglycol et ceux du diéthylèneglycol, puisque les dipropionates de ces deux glycols ont sensiblement le même point de craquage. La longueur de la chaîne ne semble pas avoir une grosse influence car les valeurs obtenues pour les différents diesters du thiodiglycol varient assez peu du dipropionate au dioenanthate, c'est ce dernier ester toutefois qui donne le meilleur résultat. L'éther dibenzylique du thiodiglycol donne un résultat nettement moins bon que les diesters, tout en étant toutefois supérieur au phtalate de butyle.

Ces résultats sont donc bien en accord avec la théorie de LEILLICH, ils illustrent de façon très nette les excellents résultats que l'on peut attendre des diesters du thiodiglycol et du dioenanthate en particulier, dans le domaine de la tenue des masses de chlorure de polyvinyle plastifié, dans un grand intervalle de température.

8) PROPRIETES DIELECTRIQUES .

Il est bien connu que les propriétés diélectriques du chlorure de polyvinyle plastifié sont d'autant moins bonnes, que la teneur en plastifiant est plus élevée .

Nous rappellerons brièvement les caractères qui d'après LEILLICH (27) influent sur les propriétés diélectriques du chlorure de polyvinyle plastifié .

La conductibilité des substances non ioniques est provoquée soit par des impuretés sous forme d'ions, soit dans le cas de dispersions colloïdales, par des échanges de charges électriques, basées sur les différences de potentiel de surfaces internes ; ce qui explique que des mélanges de chlorure de polyvinyle fortement plastifiés ont parfois des conductibilités dépassant celles du plastifiant pur . Toutefois, lorsque la teneur en chlorure de polyvinyle croît, la mobilité des enveloppes de solvat devient de plus en plus faible, et il ne reste plus que la conductibilité par ions, or la mobilité des ions est fonction de la viscosité du milieu organique, on comprend donc qu'elle croisse avec la température .

On voit tout de suite que les propriétés électriques d'une part, et la résistance au froid d'autre part, sont étroitement liées, la résistance au froid s'obtient souvent en utilisant des masses de chlorure de polyvinyle fortement plastifié, qui sont molles à la température ordinaire, et ne peuvent donc avoir des propriétés électriques élevées par suite de la grande mobilité des ions dans ces conditions .

Pour avoir un mélange résistant au froid il faut donc, ou bien renoncer à une certaine dureté, et par suite à un bon pouvoir isolant en augmentant la teneur en plastifiant, ou bien choisir un plastifiant présentant une bonne courbe de viscosité. En effet lorsqu'on utilise un plastifiant assez fluide on doit pour avoir la même dureté en prendre une quantité plus faible que lorsqu'on utilise un plastifiant visqueux .

D'après ce qui précède on peut prévoir que les diesters du thiodiglycol de par leurs bonnes courbes de viscosité, permettront déjà l'obtention de masses plastifiées de chlorure de polyvinyle jouissant de bonnes propriétés diélectriques, par suite de la possibilité de ne pas utiliser qu'en faible proportion, comparés à d'autres plastifiants, pour avoir une même dureté .

Il est néanmoins évident que, à courbe de viscosité égale les propriétés diélectriques propres au plastifiant interviendront pour déterminer les propriétés diélectriques des mélanges plastifiés .

La présence du soufre a été souvent considérée comme améliorant les propriétés diélectriques des substances qui en contiennent, nous avons voulu vérifier si c'était le cas pour

les esters du thiodiglycol . Pour cela nous avons comparé les propriétés diélectriques de deux esters très voisins, le dipropionate de thiodiglycol et le dipropionate de diéthylèneglycol ces deux plastifiants comme nous l'avons vu précédemment, confèrent aux masses de chlorure de polyvinyle plastifié la même résistance au froid, à proportions égales .

Le tableau ci-dessous donne les valeurs comparées pour ces deux esters, de la constante diélectrique, de la tangente à l'angle de perte, et du facteur de pertes, sous 1000 cycles.

	Cte diélectrique	tg de l'angle de pertes	facteur de pertes
Dipropionate de thiodiglycol	9	1,04	9,36
Dipropionate de diéthylèneglycol	38	1,85	70,30

D'après ces résultats il est évident que le remplacement de l'oxygène par le soufre dans la molécule, améliore dans des proportions considérables les propriétés diélectriques; ces propriétés doivent encore être améliorées lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée croît, c'est-à-dire lorsque l'on a à faire aux esters des acides supérieurs . Nous avons vérifié que c'était bien le cas pour le dioenanthate de thiodiglycol, que les essais antérieurs nous ont montré être le meilleur plastifiant du chlorure de polyvinyle dans la série des diesters du thiodiglycol .

Nous avons réuni dans un tableau les valeurs observées pour cet ester, et à titre de comparaison celles observées pour le phtalate de butyle .

	Cte diélectrique	tg de l'angle de pertes	facteur de pertes
Dioenanthate de thiodiglycol	4,42	0,06	0,26
Phtalate de butyle	8,57	0,46	3,94

En résumé, les bonnes propriétés diélectriques propres au dicaproate et au dioenanthate de thiodiglycol, jointes à leur faible viscosité, permettront l'obtention de masses de

chlorure de polyvinyle plastifié jouissant d'excellente propriétés diélectriques, sans présenter de défauts à d'autres points de vue également importants . En ce qui concerne l'inflamabilité, signalons que les films plastifiés au dioenanthate de thiodiglycol brûlent lorsqu'ils sont mis en contact avec une flamme, mais que la combustion s'arrête spontanément lorsque le contact cesse .

9) FACTEURS CONDITIONNANT L'EMPLOI DES DIESTERS DE THIODIGLYCOL COMME PLASTIFIANTS DU CHLORURE DE POLYVINYLE .

Les essais qui viennent d'être effectués ont montré les avantages que l'on pouvait retirer de l'emploi des diesters du thiodiglycol, comme plastifiants du chlorure de polyvinyle . Cependant tous les termes de la série des diesters étudiés, depuis le diacétate jusqu'au dilaurate ne satisfont pas également à toutes les conditions que l'on réclame d'un bon plastifiant pour chlorure de polyvinyle ; les premiers termes jusqu'au dicaproate présentent l'inconvénient d'une trop grande volatilité, les termes supérieurs à partir du dicaprylate ont eux, l'inconvénient de devenir de plus en plus incompatibles avec le chlorure de polyvinyle à mesure que l'on s'élève dans la série . Le plastifiant idéal serait donc dans cette série le dioenanthate de thiodiglycol, qui lui ne possède aucun des inconvénients notés ci-dessus et qui par contre présente à un degré très élevé les qualités qui assurent aux masses de chlorure de polyvinyle plastifié une excellente tenue dans un grand intervalle de température, en même temps que de bonnes propriétés diélectriques .

C'est donc vers l'utilisation du dioenanthate de thiodiglycol, ou des mélanges d'esters du thiodiglycol et des acides de C₆ à C₉ que les essais précédents nous orienteront .

Voyons maintenant de quelle façon on pourrait envisager la production de ces esters à l'échelle industrielle .

Il est bien évident que l'utilisation d'un plastifiant si parfait soit il ne saurait se développer, que si sa production peut se faire à l'échelle industrielle, à un prix de revient suffisamment bas pour pouvoir concurrencer les plastifiants usuels, compte tenu des qualités particulières qu'il apporte .

Les facteurs influant sur le prix de revient d'un plastifiant sont : d'une part les matières premières de départ qui ne doivent pas être trop rares, et doivent déjà être produites à une échelle industrielle, d'autre part intervient le processus mis en oeuvre pour la fabrication .

Nous allons examiner successivement l'influence de ces différents facteurs sur la production des esters du thiodiglycol qui nous intéressent .

1) Matières premières

Ce sont essentiellement le thiodiglycol et les acides gras de C₆ à C₉ .

A/ Thiodiglycol

Le thiodiglycol a été surtout utilisé comme matière première pour la fabrication de l'ypérite et comme dissolvant de certains colorants en impression .

Jusqu'à ces dernières années il était préparé par action du sulfure de sodium sur la monochlorhydrine du glycol, elle même produite par action simultanée du chlore et de l'eau sur l'éthylène (32) . Cette méthode que nous avons expérimentée nous même est longue et délicate, l'obligation de travailler avec des solutions très diluées lors de la fabrication de la monochlorhydrine du glycol (8 % environ) afin d'éviter la formation prépondérante de dichloréthane, conduit finalement à des solutions diluées de thiodiglycol qu'il faut concentrer .

Une autre méthode qui constitue un gros progrès et qui commence à être industrialisée, consiste à faire réagir, simultanément l'oxyde d'éthylène et l'hydrogène sulfuré en proportions convenables (33) . Le thiodiglycol peut donc être considéré comme un produit industriel .

B/ Acides gras .

Les acides gras de C6 à C9 peuvent être obtenus par oxydation de paraffines provenant de la synthèse FISCHER-TROPSCH, une telle méthode était couramment utilisée en Allemagne pour la production de ces acides .

On peut également préparer l'acide oenanthique pur par oxydation directe de l'aldéhyde oenanthique ou oenanthol . L'aldéhyde oenanthique est elle-même produite par craking de l'huile de ricin ou du ricinoléate de méthyle . Cette méthode qui donne d'une part un ester de l'acide undécylénique, et d'autre part l'oenanthol n'a été pendant longtemps utilisée que dans l'industrie des parfums de synthèse, sur une petite échelle . Elle a pris toutefois une certaine extension depuis la fabrication de polyamides d'acide aminés en C11, préparés à partir de l'acide undécylénique, l'oenanthol qui représente un tonnage important peut alors être considéré comme un sous produit de cette fabrication .

2) Méthode de préparation des diesters de thiodiglycol .

Nous avons vu en détail au cours des chapitres précédents les conditions de l'estérification du thiodiglycol par les acides organiques, industriellement elles ne différeront guère de celles employées pour la production des autres esters utilisés comme plastifiants, tels que les phtalates par exemple, si ce n'est certaines précautions à observer concernant la température d'estérification et l'emploi des catalyseurs ..

La distillation des esters obtenus, pour avoir des produits purs, nécessitera évidemment l'utilisation d'un vide aussi poussé que possible .

D'après ce que nous venons de voir, la production industrielle d'esters du thiodiglycol comme plastifiants du chlorure de polyvinyle peut donc, à notre avis, être envisagée sans difficultés majeures .

Nous terminerons ce chapitre en remarquant que si le dioenanthate de thiodiglycol s'est révélé un plastifiant de valeur pour le chlorure de polyvinyle, spécialement lorsque l'on cherche à obtenir simultanément de bonnes propriétés diélectriques alliées à une bonne tenue dans un grand intervalle de température, ce qui est le cas pour l'isolement des câbles électriques , ses applications de même que celles d'autres diesters du thiodiglycol peuvent s'étendre à d'autres résines thermoplastiques . Les quelques essais que nous avons effectués sur les copolymères chlorure-acétate de polyvinyle, l'éthylcellulose et la nitrocellulose, sont encourageants et méritent une étude plus poussée .

Enfin, signalons que certains polyesters du thiodiglycol, tels que les polysébacates, se sont révélés des plastifiants intéressants pour le chlorure de polyvinyle du fait qu'ils ne sont pas volatils et ne sont pas sujet aux phénomènes de migration (34) .

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude du thiodiglycol et de ses dérivés nous avons pu apporter notre contribution sur les points suivants :

1°) L'estérification comparée du thiodiglycol et du diéthylèneglycol par l'acide acétique, dans le cas d'une réaction équilibrée, a montré que les vitesses de réaction et les limites atteintes étaient sensiblement les mêmes pour les deux glycols, lorsqu'on opère sans catalyseur. L'action d'un catalyseur augmente la vitesse d'estérification des deux glycols ; mais en outre dans le cas du thiodiglycol on observe qu'à partir d'une certaine température, la limite d'estérification une fois atteinte, le catalyseur provoque une déshydratation du thiodiglycol restant, ce qui se traduit par une rétrogradation de la limite .

On peut donc en conclure que la présence de l'atome de soufre dans la molécule favorise la tendance à la déshydratation interne des groupes OH du thiodiglycol .

L'étude de l'hydrolyse des diacétates de thiodiglycol et de diéthylèneglycol a permis de préciser les vitesses et les limites atteintes dans chacun des cas .

2°) L'étude de l'estérification du thiodiglycol par les acides oenanthique, laurique et adipique a montré que dans tous les cas la réaction n'obéissait pas à un ordre déterminé, bimoléculaire pendant la plus grande partie de son cours elle tend à devenir trimoléculaire vers la fin . Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour d'autres glycols . Les constantes de vitesse ont été déterminées dans certains cas .

3°) L'étude des diesters du thiodiglycol et des monoacides aliphatiques saturés qui n'avait pas été poussée au delà du dicaproate a été reprise . Les diesters du dicaproate au dilaurate ainsi que le distéarate ont été préparés et caractérisés, de même que quelques sufoxydes et sulfones dérivés de ces esters .

4°) Des polyesters du thiodiglycol ont été préparés pour la première fois, ce sont : les polysuccinate, polyadipate, polysébacate, polythiodiglycolate, polymaléate et polyphtalate ; leurs propriétés ont été déterminées . Le polysulfoxyde et la

polysulfone dérivés d'un polyadipate ont été préparés .

5°) Plusieurs méthodes ont été essayées pour la préparation de l'éther dibenzylique du thiodiglycol . Ce diéther ainsi que celui du diéthylèneglycol ont été identifiés .

6°) La valeur moyenne de l'incrément du soufre dans le cas d'une fonction thioéther a été trouvée égale à 7,8 .

7°) L'application des diesters du thiodiglycol comme plastifiants du chlorure de polyvinyle a mis en évidence les qualités apportées par certains d'entre eux à cet usage et plus particulièrement par la dioenanthate, spécialement dans le domaine des propriétés diélectriques et de la tenue au froid .

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ Carius. Ann. 1862, 124, 263.
- 2/ U.S.P. 1.422. 869, 1922.
- 3/ B.F. 810.437 voir C.A. 1938, 733¹.
- 4/ Oregon, Helfrich et Reid. J.Am.Chem.Soc. 1920, 42, 1229.
- 5/ Fromm et Kohn. Ber.dtsch.chem.Ges. 1921, 54, 321.
- 6/ Clayton et Reid. J.Am.Chem.Soc. 1942, 64, 908.
- 7/ Kretow. J.Chim.Phys.Russe 61, 2363 voir C. 1930, II, 370.
- 8/ U.S.P. 2.175.049.
- 9/ Flory. J.Am.Chem.Soc. 1939, 61, 3334.
- 10/ Goldschmidt. Ber.dtsch.chem.Ges. 1896, 29, 2208.
- 11/ Goldschmidt et collaborateurs. Z.physik.Chem. 1907, 66, 728;
1910, 70, 627 ; 1913, 81, 30.
- 12/ Rolfe et Hinshelwood. Trans.Faraday Soc. 1934, 30, 935.
- 13/ Williamson et Hinshelwood. Trans.Faraday Soc. 1934, 30,
1145.
- 14/ Kraft. Ber.dtsch.chem.Ges. 1882, 15, 1691.
- 15/ Malkin. J.Chem.Soc. London. 1931, 2796.
- 16/ Carothers et Arvin. J.Am.Chem.Soc. 1929, 51, 2560.
- 17/ Flory. J.Am.Chem.Soc. 1940, 62, 2261.
- 18/ Shorland. J.Am.Chem.Soc. 1935, 57, 115.
- 19/ Flory. J.Am.Chem.Soc. 1940, 62, 2255.
- 20/ Loven. Ber.dtsch.chem.Ges. 1894, 27, 3059.
- 21/ Eisenlohr. Spectrochemie Organischer Verbindungen.
- 22/ Nasini. Ber.dtsch.chem.Ges. 1882, 15, 2882.
- 23/ Bourdet et Rambaud. Bull.Soc.Chim. 1948, 15, 793.
- 24/ Houwink. Techn.Wetensch.T. 1947, 16, 202.
- 25/ British Plastics. 1947, 174 (5 review of Fiat final report
861).
- 26/ Elam, Prensner et Page. Modern Plastics 1943, 95.
- 27/ Leillich. Kolloïd.Z. 1942, 99, 107-113.
- 28/ Delorme et Bluma. Plastiques 1944, 80.
- 29/ Houwink. Elasticity, Plasticity and Structure of Matter
1 à 21.
- 30/ Thiesse. Plastiques. 1947, 252.
- 31/ Selker, Winspear et Kemp. Ind.Eng.Chem. 1942, 34, 157.
- 32/ Gomberg. J.Am.Chem.Soc. 1919, 41, 1414.
- 33/ Othmer et Kern. Ind.Eng.Chem. 1940, 32, 160.
- 34/ Reed et Harding. Ind.Eng.Chem. 1949, 675.

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

THEORIES PHYSICO-CHIMIQUES
DE LA PLASTIFICATION DES HAUTS POLYMERES LINEAIRES

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
R. PARIS
J. COLONGE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de LYON,

R. DOUIN

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 15 Novembre 1949

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
A. ALLIX

